FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

SÉRIE *A*, N° 971
N° D'ORDRE : 996

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

le titre de Docteur de l'Université (Mention Sciences)

par

Hassan HONARBAKHSH

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA PYROLYSE DES HYDROCARBURES SOUS HAUTE PRESSION

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 9 juin 1962 devant la Commission d'examen

MM. GAULT *Président.*
BRUN, VODAR } *Examinateurs.*

BIBLIOTHEK

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

SÉRIE *A*, N° 971
N° D'ORDRE : 996

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

le titre de Docteur de l'Université (Mention Sciences)

par

Hassan HONARBAKHSH

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA PYROLYSE DES HYDROCARBURES SOUS HAUTE PRESSION

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 9 juin 1962 devant la Commission d'examen

MM. GAULT *Président.*
BRUN, VODAR } *Examinateurs.*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure
DE BROGLIE	T	Théories physiques
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie et Cristal.
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie Vég. (Orsay)
AUGER	T	Physique quantique et Relativité
MONNIER	T	Physiologie Générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
Mlle COUSIN	T	Biologie Animale (SPCN)
CHRETIEN	T	Chimie minérale
DRACH	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIERE	T	Géologie SPCN et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie Vég. (P.C.B.)
LUCAS R.	T	Recherches Physiques
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.)
FORTIER	T	Mécanique exp. des Fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Botanique
DE CUGNAC	T	Biologie Végétale (SPCN)
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique
THELLIER	T	Physique du Globe
L'HERITIER	T	Biologie Générale (Orsay)
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique Générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des Nombres
QUELET	T	Chimie Organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et struc.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay)
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories Physiques
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minéralogie et Cristallog.
J.P. MATHIEU	T	Physique (Optique)
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie
FELDMANN	T	Biologie Végétale marine
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et Intégral
CHOUARD	T	Physiologie Végétale
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.)
BRELOT	T	Calcul diff. et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale
BENARD	T	Chimie Minérale
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.)
DUCUE	T	Statistiques Mathématiques
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie Végétale
MARECHAL	T	Optique théorique et Appl.
KIRRMANN	T	Théories Chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutri.
SALEM	T	Mathématiques générales
LELONG	T	Applic. de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie Comp.
EHRESMANN	T	Topologie Algébrique
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T	Géographie phys. et Géologie dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T	Tech. Mathém. de la Phys.
ROCH	T	Géologie
SCHATZMAN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratig.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M,G,P.)
RIZET	T	Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Physique Théorique
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique géné.
BRUSSET	T	Chimie systématique
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL-PY		Biologie Végétale (PCB)
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.)
BRUN	T	Mécan. théorique des Fluides
LEDERER	T	Chimie biologique
Mme DUBREIL	T	Mathém. (Agrégation)
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS J.E.	T	Chimie organique
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.)
MICHEL A.	T	Chimie Minérale (Orsay)
OLMER	T	Energétique générale
ROUAULT	T	Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER	T	Physiologie comparée
CAMUS	T	Physiologie Vég. BMPV
CASTAING	T	Physique (Orsay)
CURIEN	T	Minéralog. et Cristallog.
MOYSE	T	Physiologie Végé. (Orsay)
NOIROT	T	Evolution des Etres Org.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay)
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie théorique
TEILLAC	T	Physique Nucl. et Radioactivité
TONNELAT	T	Biologie Physico-chim.
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.)
DODE	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches Physiques
GUINOCHET	T	Biol. Vég. SPCN (Orsay)
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.)
Mlle JOSIEN	T	Chimie S.P.C.N.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T	Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T	Physique (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques Géné. Orsay
GERMAIN	T	Mécan. théor. des fluides
LUCAS G.	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie Physique
BERTHELOT	T	Phys. Fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
BRICART	T	Météorologie et phys. de l'Atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie
FRIEDEL	T	Physique des Solides (Ors)
M. JULIA		Etudes des Molécules naturelles complexes
LENDER	T	Biol. Animale (SPCN) Orsay
MAGAT		Physico-chimie des radio-éléments
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiol. Anim. (Orsay)
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAISSINSKY	T	Radiochimie
LEMEE	T	Physiol. Vég. BMPV (Orsay)
GUERIN	T	Chimie M.P.C. (Orsay)
CHATELET M.	T	Chimie (P.C.B.)
JEAN	T	Physique Nucléaire (Orsay)
MATTLER	T	Physique S.P.C.N.
MICHEL L.		Phys. Théor. des Htes Energies (Orsay)
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay)
BERTEIN	T	Electronique (Orsay)
BOUISSIERES		Chimie des Radioéléments (Orsay)
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et Méc. Physique
ELLENBERGER	T	Géologie appli. s/le terr.
FRANC		Biol. Animale (P.C.B.)
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay)
STOLKOWSKI		Physiologie générale
ACHER		Chimie Biol. (Orsay)
BAUDOIN		Biologie animale P.C.B.
BEAUMONT		Biologie animale SPCN
BLAMONT	T	Géophysique Ionosphère
BOURREAU		Botanique
CURIE D.		Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA		Géologie
FREON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER	T	Physiologie végétale
TORTRAT	T	Calcul des Probabilités
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.)
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appl. à la Chim. Théor. et à la Phys. Nucléaire
Mlle FOURCROY		Biol. Végétale (SPCN)
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Méc. Analytique et Méc. céleste
Mlle VEIL		Physiologie Générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécan. Phys. et Expérim.
LACOMBE	T	Métallur. des métaux Nucl.
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Mathématiques MPC (Orsay)
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay)
CAIRE		Géographie phys. et Géol. Dynamique
COMOLET	T	Mécanique des Fluides
CORABŒUF		Physiologie Animale
DELLOUE		Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay)
HOUILLON		Biologie Animale P.C.B.
JULLIEN J.		Chimie P.C.B.
MALGRANGE	T	Tech. Math. de la Phys.
OLIVIER		Antropologie
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE		Physique ENS. (Orsay)
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay)
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay)
SAMUEL	T	Mathématiques ENS féminine
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay)
THIRY	T	Mécanique céleste

Secrétaire Général ..... R. POULLAIN

Ce travail nous a été confié par Monsieur le Professeur Henry GAULT, Conseiller Scientifique et Directeur Honoraire du Centre d'Etudes et de Recherches de Chimie Organique Appliquée (C.E.R.C.O.A.) et par Monsieur Boris VODAR, Directeur du Laboratoire des Hautes Pressions.

Nous tenons à témoigner notre gratitude à MM. H. GAULT et B. VODAR. Notre reconnaissance à M. B. VODAR est double : d'une part pour la confiance qu'il nous a témoignée en nous acceptant parmi ses collaborateurs, et d'autre part pour sa grande aide matérielle et morale sans laquelle la poursuite de notre travail eut été impossible.

Qu'il nous soit également permis d'adresser nos remerciements à Messieurs les Professeurs Edmond A. BRUN et Paul RUMPF pour avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de notre thèse.

Nous remercions M. BYOUK BLOURI, Chargé de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique et Chef du Laboratoire de Pétrochimie du C.E.R.C.O.A., pour avoir dirigé nos recherches en accord avec M. VODAR.

Notre gratitude va également au Centre National de la Recherche Scientifique et au Service Culturel de la Coopération Technique du Ministère des Affaires Etrangères, pour les facilités qu'ils nous ont accordées afin de permettre la poursuite de notre travail.

Enfin, nous remercions tout le personnel du Laboratoire des Hautes Pressions et du Centre d'Etudes et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, en particulier M. Georges SCATENA pour sa collaboration à la réalisation de notre appareillage, et M. Jean ELIE FAUVET pour ses analyses de tous les produits de notre étude.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538119_0019

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA PYROLYSE DES HYDROCARBURES SOUS HAUTE PRESSION

Introduction

La pyrolyse thermique, c'est-à-dire le craquage du type thermique ou catalytique des hydrocarbures aliphatiques saturés, est certainement le moyen le plus économique et le plus utilisé pour la transformation de ces hydrocarbures en produits chimiquement actifs. Du point de vue pétrochimique, les oléfines provenant des opérations de craquages constituent les plus précieuess matières premières dérivées du pétrole.

L'étude du comportement des hydrocarbures à des températures élevées a attiré, depuis bien longtemps, l'attention des chercheurs, mais c'est surtout à partir de 1920 que les travaux sur cette question se sont multipliés. La littérature relative au craquage thermique, catalytique et autothermique des hydrocarbures du pétrole est très riche et continue de s'enrichir constamment.

Les buts de ces études sont multiples. En voici quelques exemples : production d'hydrocarbures liquides légers à partir des huiles lourdes, production des oléfines à partir de gaz et de liquides hydrocarbonés, obtention de gaz de ville ou de gaz de synthèse, enfin production simultanée de gaz et de liquides riches en hydrocarbures éthyléniques et aromatiques [1 à 4].

D'une façon générale, on entend par *craquage,* une dégradation thermique des molécules aboutissant à la production de petites molécules à partir de grandes. Dans un craquage sous pression, on réalise plutôt le mécanisme inverse, en produisant de grosses molécules à partir des produits mis en réaction : le traitement thermique aboutit à une agrégation des molécules d'hydrocarbures.

Contrairement au craquage sous la pression atmosphérique, la pyrolyse sous pression des hydrocarbures a donné lieu à un nombre de travaux bien plus restreint ,et cela pour deux raisons : d'une part les objectifs que s'efforce d'atteindre la pyrolyse thermique des hydrocarbures saturés sous pression sont eux-mêmes plus restreints; d'autre part, la pyrolyse sous pression, et plus encore le craquage sous haute pression exigeait et exige encore des appareillages compliqués et onéreux, pour la recherche et les applications.

Pour son intérêt scientifique, notamment du point

de vue d'une étude du craquage en phase liquide, nous pouvons citer l'étude de la pyrolyse sous pression de l'hexadécane et de l'hexadécène par M. G. Hugel et M. P. Artichevitch selon une idée suggérée par H. Gault [5].

Pour une application précise, notamment la production d'hydrocarbures liquides légers à partir des gaz de pétrole et des gaz de raffinage, nous pouvons citer les travaux de P. C. Keith et J. I. Ward [6] et de H. J. Hepp et F. E. Frey [7].

Les travaux assez restreints effectués jusqu'à présent dans ce domaine, notamment ceux qui ont fait intervenir des pressions supérieures à 100 kg/cm², ont rapport à l'étude des pyrolyses dans des appareils à chauffage externe, et étant donné les difficultés de construction des appareils résistant à la pression, les températures réalisées n'ont généralement pas dépassé 550 °C.

Nous avons étudié la pyrolyse *par chauffage interne* des hydrocarbures gazeux, notamment celle du butane normal, dans une zone de température et de pression très étendue : 150 à 800 °C; 50 à 1 150 kg/cm².

I. — GENERALITES

Pyrolyse des hydrocarbures

Sous l'action de la chaleur, tous les hydrocarbures donnent lieu à un ensemble de réactions de dégradation, isomérisation ou polymérisation [8, 9, 10]. Les catalyseurs influent considérablement sur ces réactions, soit par des caractères physiques tels que la porosité, soit par leur nature chimique.

La littérature relative à la pyrolyse des hydrocarbures est extrêmement riche. Nous n'avons pas l'intention, encore moins la prétention, de vouloir même retracer les lignes générales de ces travaux. Mais nous jugeons utile de rappeler la stabilité thermique de quelques hydrocarbures gazeux et notamment le mécanisme du craquage du type thermique.

Stabilité thermique des hydrocarbures

La stabilité thermique des hydrocarbures croît en raison inverse de leur poids moléculaire.

Voici le seuil de décomposition de quatre hydrocarbures gazeux [11] : méthane : 683°; éthane : 485°; propane : 460°; butane : 435°.

Les hydrocarbures ayant de 12 à 15 carbones présentent une stablité plus grande que celle des homologues supérieurs [12].

Le méthane étant un hydrocarbure saturé et ne comportant que des liaisons C-H, résiste le plus à l'action de chaleur. Sa décomposition donne en premier lieu, à 700°, du carbone et de l'hydrogène, mais il se forme également de l'éthylène, de l'éthane, de l'acétylène et du benzène [13, 14, 15].

La décomposition des autres hydrocarbures commence à des températures plus basses. Par exemple, le butane normal donne naissance aux corps suivants :

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \begin{cases} \rightarrow CH_4 + CH_3 - CH = CH_2 & (1) \\ \rightarrow CH_3 - CH_3 + CH_2 = CH_2 & (2) \\ \rightarrow H_2 + CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 & (3) \\ \rightarrow 2\,H_2 + CH_2 = CH - CH = CH_2 & (4) \end{cases}$$

A 600 °C, sur 100 molécules de butane entrées en réaction, 55 se dissocient, selon l'équation (1), 40 d'après l'équation (2), et 5 selon les équations (3) et (4).

Mécanisme des réactions du craquage

Actuellement, il existe deux théories fondamentales sur le mécanisme des réactions de dégradation thermique.

La première, élaborée par Rice et Kossiakoff [16, 17], est relative au craquage du « type thermique », basé sur la formation des radicaux libres.

La deuxième, élaborée par Witmore [18, 19, 20], relative au craquage du « type catalytique », est basée sur la formation d'ions carbénium.

Nous allons rappeler brièvement les principes fondamentaux de la première théorie, puisque notre étude de craquage sous pression appartient à cette catégorie.

Mécanisme du craquage thermique

Par craquage du « type thermique », nous entendons tous les procédés de craquage dans lesquels ou bien il n'y a pas de catalyseur, ou bien les catalyseurs agissent sur les réactions de craquage, surtout par leur état physique (carbone activé, gel de silice).

Dans le mécanisme du craquage du « type thermique », c'est la formation de radicaux libres, par action de la chaleur, qui déclenche la chaîne des réactions de dégradation thermique.

La présence des radicaux

$$-CH_3, \quad =CH_2 \quad \text{et} \quad \equiv CH$$

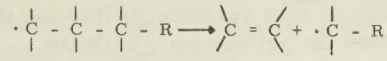
a été mise en évidence par analyse spectrale [21].

Par rencontre des radicaux libres avec d'autres molécules hydrocarbonées, ce sont ces dernières qui se transforment en radicaux libres :

$$\cdot CH_3 + -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-R \longrightarrow CH_4 + \cdot\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-R$$

Le nouveau radical se dissocie en fournissant une oléfine. Le dégagement de 52,8 kcal, accompagnant

la formation d'une double liaison favorise cette dissociation :



La scission de la chaîne se produit par rupture d'une liaison C-C située en position α par rapport à l'électron libre donnant naissance à l'éthylène.

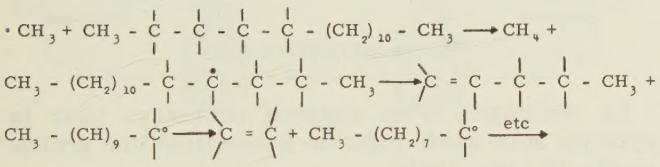
Mais par l'isomération du radical libre, il se produit également du propylène et d'autres oléfines.

On peut calculer la composition des produits obtenus par craquage en tenant compte de ce que :

a) la rupture des liaisons C-H secondaires est 3,66 fois plus facile que celle des C-H primaires;

b) celle des C-H tertiaires est 13,4 fois plus facile que celle des C-H primaires.

A titre d'exemple, voici le schéma du craquage de l'hexadécane :



Par conséquent les produits de craquage dépendent de la chaîne des réactions engendrées et non pas des produits de départ. Ainsi H. Gault et F. A. Hessel [22], étudiant la pyrolyse de l'hexadécane et de l'hexadécène, n'ont pas remarqué une influence particulière de la double liaison sur les produits de réaction.

Toutes ces données sont valables surtout pour des craquages à des températures relativement basses, et pour des temps de contact courts, car les réactions secondaires viennent s'ajouter aux réactions primaires et deviennent même prédominantes dans des craquages effectués à haute température.

Pyrolyse sous pression des hydrocarbures liquides

Malgré le nombre restreint des travaux relatifs à cette question, les buts envisagés ont été assez divers et assez différents de ceux du craquage courant.

Hugel et Artichevitch, étudiant le craquage sous pression de l'hexadécane et de l'hexadécène, ont réalisé une pyrolyse en phase liquide [5]. L'appareil utilisé était une bombe en acier, chauffée extérieurement. On obtenait et réglait la pression en vissant dans la bombe un piston en acier extra dur ou chromé. L'étanchéité entre la tête de piston et la bombe était assurée par une rondelle et un petit manchon en laiton un peu conique à parois minces et flexibles venant s'appliquer très exactement sur le piston. En raison de sa forme conique, ce manchon de laiton était serré sur le piston par la pression développée dans la bombe et cela proportionnellement à la pression intérieure de la bombe.

Les auteurs ont opéré à des températures allant jusqu'à 500 °C, et sous des pressions allant jusqu'à 1 000 kg/cm^2.

Pour l'étude des produits résultant du craquage, ils se sont basés sur la distillation et sur l'indice d'iode des distillats obtenus.

Voici leurs principales conclusions : le craquage de l'hexadécane et de l'hexadécène se fait de préférence en phase gazeuse; jusqu'aux températures voisines de 400°, la pression stabilise l'hydrocarbure à craquer; la présence d'une double liaison active le craquage; les produits de craquage se polymérisent sous l'influence de la pression.

Pearce et Newsome [23] ont étudié la pyrolyse thermique de l'hexane entre 430-520° et sous des pressions de 984 à 1 050 kg/cm^2. Ils ont constaté que la décomposition thermique fournit dans tous les cas des produits gazeux et liquides et constaté que des produits naphténiques sont prédominants dans les liquides obtenus.

Ils ont utilisé, pour leur étude, une bombe cylindrique d'un volume de 148 cm^3, construite en un acier au molybdène. Ils ont remarqué que :

— la pression monte avec l'élévation de la température pour atteindre des valeurs limites vers 400°;

— les pourcentages de l'hydrogène et des oléfines sont toujours très faibles dans les mélanges gazeux et baissent encore par élévation de la température de craquage. Dans ce cas, le taux de paraffines supérieures à l'éthane décroît également, donnant naissance à une formation plus importante de méthane.

Enfin ils ont constaté que la quantité des gaz est approximativement doublée pour une élévation de température de 10 °C.

Le tableau I donne les résultats obtenus au cours d'un essai de pyrolyse de l'hexane, le mélange étant maintenu pendant 1 heure dans la bombe à réaction.

Tableau I

Température (°C)	440	480
Pression (kg/cm^2)	984	1 023
Taux des liquides (cm^3)	124	37
Dépôt de carbone (g)	0,01	1,7
Quantité de gaz (1)	1,6	22,3

Analyse des gaz (%)

H_2	2,5	0
CH_4	24,0	37,0
C_2H_4	1,5	0
C_2H_6	47,0	54,0
C_3H_6	1,3	0,05
C_3H_8	16,0	7,0
Butènes	2,0	0,15
Butane	5,5	1,8

Pyrolyse sous pression des hydrocarbures gazeux

Parmi les travaux de pyrolyse à haute pression du propane et du butane, on peut citer celui de Hepp et Frey [7].

Dans un tube à chauffage externe, en alliage à 18 % de chrome et 8 % de nickel, ayant un diamètre intérieur de 6,4 mm, ils ont étudié la pyrolyse du propane et du butane sous des pressions de 105 à 175 kg/cm². Une pression constante de marche était assurée par l'expulsion du liquide à craquer à l'aide d'azote maintenu sous pression dans un réservoir à part, et le mélange d'hydrocarbures était refroidi à la sortie du four dans un tube de cuivre afin d'arrêter les réactions secondaires.

Les auteurs ont observé un accroissement de pression et, en fonction du temps de contact, une augmentation du taux de liquides et du carbone, ainsi que de celui du méthane et de l'éthane. Ils ont confirmé que des réactions de dégradation bimoléculaire, telles que

$$2\,C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + C_2H_6 + CH_4,$$

prédominent si la pression augmente, cette dernière favorisant également une diminution du taux des hydrocarbures éthyléniques.

Voici les résultats obtenus par ces auteurs au cours d'une pyrolyse du butane effectuée à 550 °C et sous 162 kg/cm². Avec un temps de contact de 40 secondes, en plus de 37,5 % du butane n'ayant pas réagi, on obtient : 0,06 % de H_2; 12,43 % de CH_4; 0,26 % de C_2H_4; 12,18 % de C_2H_6; 9,61 % de C_3H_6; 7,55 % de C_3H_8; 20,70 % de liquide distillable; 3,31 % de résidu, et 0,04 % de coke.

La composition du liquide était la suivante : 10,2 % de pentènes; 13,6 % de pentane; 6,7 % d'hexènes; 19,7 % d'hexane; 6,7 % d'heptènes; 12,5 % d'heptane, et 30,6 % de produits plus lourds.

En ce qui concerne la composition des liquides obtenus, le taux des composés aromatiques s'élève avec la température, mais, dans tous les cas, plus de la moitié des produits liquides distille avant 100 °C et 75 % avant 200 °C.

On peut constater que l'étude de la fabrication des hydrocarbures liquides à partir des hydrocarbures gazeux a attiré l'attention de beaucoup de chercheurs, surtout avant la deuxième guerre mondiale, au moment où l'utilisation des oléfines gazeuses, en particulier, n'avait pas autant de débouchés pétrochimiques qu'aujourd'hui et où l'on manquait plutôt de carburants.

C'est ainsi que Keith et Ward [6] ont étudié et mis au point une méthode de fabrication de carburants liquides à partir des fractions gazeuses provenant des huiles de pétrole, en effectuant des pyrolyses et polymérisations simultanées de fractions à 2, 3 et 4 carbones sous des pressions allant jusqu'à 151 kg/cm² et à des températures de 516 à 600 °C. Ils ont utilisé comme matière première des hydrocarbures saturés et non saturés, provenant directement des raffineries de pétrole ou d'ailleurs.

A côté de ces travaux de pyrolyse à haute pression par chauffage externe, nous avons jugé intéressant d'étudier la pyrolyse du butane normal par chauffage interne, cette technique permettant d'une part une étude de la pyrolyse dans des zones de température et de pression assez étendues, avec un appareillage relativement simple, et présentant d'autre part, grâce à cette simplicité, des possibilités d'application ultérieures.

II. — EXPOSÉ DES RECHERCHES

1. — Appareillage

La réalisation d'un appareil convenant pour la pyrolyse sous haute pression a constitué une grande partie de notre étude.

La bombe utilisée avait déjà servi à l'étude des perturbations des spectres des gaz sous haute pression et à haute température par J. Robin [24]. L'utilisation de cette bombe pour notre étude nous a obligé à en modifier profondément les divers organes. Nous devons signaler que le temps que nous avons passé à ces modifications a été bien plus long que celui qu'eût exigé la construction d'une autre bombe répondant aux besoins de notre étude. Malheureusement, en raison du manque de personnel de l'atelier du Laboratoire des Hautes Pressions, nous aurions dû attendre trop longtemps pour l'exécution d'une nouvelle bombe.

Bombe de pyrolyse

La bombe de pyrolyse (fig. 1) est construite en acier BY 2 des aciéries Imphy, au nickel-chrome. Son diamètre extérieur est de 170 mm, son diamètre intérieur de 40 mm. Le rapport $D/d = 4{,}25$ est désigné par K.

Ce rapport est relativement grand pour un acier demi-dur traité à 100 kg/mm². Mais cette bombe a une forme qui en diminue la résistance mécanique. Six entrées de gaz et de courant ont été pratiquées dans ses parois.

Le coefficient de sécurité, d'après la formule de Lamé,

$$P = \frac{\sigma_0}{2}\left(1 + \frac{1}{K}\right)$$

est prévu pour une pression interne de 1 500 kg/cm², et pour $K = 3$.

La majoration de 1,25 du rapport est due aux entrées diverses de la bombe, dont quatre dans le plan

de la figure 1*a* et deux au centre dans un plan vertical (fig. 1*b*). D'autre part, il a fallu creuser des gorges longitudinales semi-circulaires dans l'intérieur pour le passage des fils isolés.

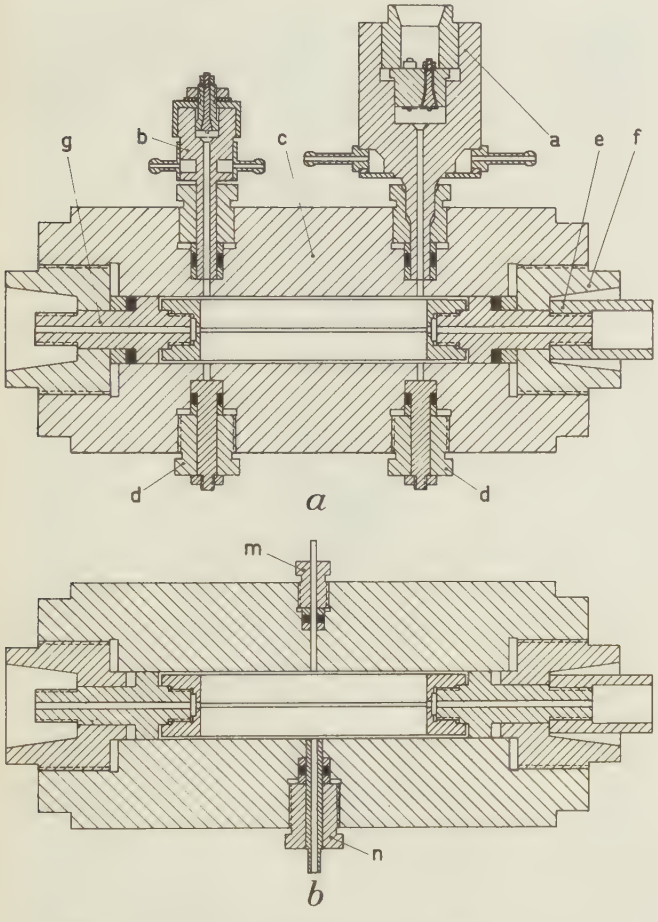


Fig. 1. — Schéma de la bombe.
a : entrée de thermocouple.
b : entrée de courant.
c : bombe.
d : bouchons.
e : arrache-joint.
f : écrou.
g : embase.
m : entrée du gaz.
n : sortie du gaz.

Les joints en téflon sont du type autoserreur; les entrées inutiles sont remplacées par des joints également autoserreurs.

Voici les détails du four de craquage et des éléments annexes de la bombe.

Four de craquage

Le four de craquage (fig. 2) est composé d'un tube en alumine frittée à 99,5 % de pureté, fourni par les Etablissements Desmarquet. Ce tube est chauffé par l'enroulement d'une résistance électrique en Kanthal, d'un diamètre de 1 à 1,5 mm. La préparation des fours a été une des parties essentielles de notre travail. Ils ont été construits pour produire des températures uniformes allant de 160 à 800 °C, mesurées par un couple. Nous avons dû en construire plusieurs, car il ne nous a pas été possible de les employer pour plus de deux ou trois essais à partir de 400 °C. En effet, le carbone provenant de la décomposition des hydrocarbures pénètre dans la couche de ciment déposée entre deux tubes d'alumine constituant la carcasse du four. Cette diffusion est plus ou moins importante suivant la qualité du ciment employé. Elle a été plus faible avec un mélange d'alumine réfractaire et de silicate de sodium protégé par une couche d'émail. Le sèchage au four électrique est réalisé à une température d'environ 600 °C.

Première série de fours pour des températures allant jusqu'à 800 °C. — Ils ont été constitués par trois tubes réfractaires (fig. 2) :

— un premier tube de 13 et 18 mm de diamètres intérieur et extérieur et de 140 mm de longueur, sur lequel le fil résistant avait été enroulé;

— un deuxième tube de 24 et 30 mm de diamètres intérieur et extérieur, la couche de ciment protégeant le fil de la résistance;

— un troisième tube de 34 et 40 mm de diamètre, coiffant la couche de laine de quartz isolante, placée autour du second tube.

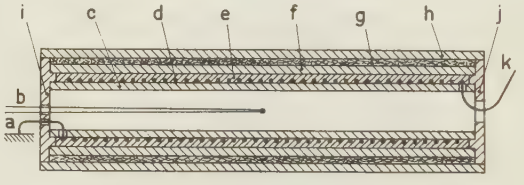


Fig. 2. — Four pour 800 °C.
a : fil de masse.
b : couple thermoélectrique.
c : tube d'alumine 13 × 18.
d : fil d'enroulement R NC.
e : ciment d'alumine frittée.
f : tube d'alumine 24 × 30.
g : laine de quartz.
h : tube d'alumine 34 × 40.
i et *j* : bouchons protecteurs en alumine.
k : fil d'entrée de courant.

Les différents espaces annulaires aux bouts du four avaient été obturés avec du ciment protégé par une couche d'émail. L'enroulement était constitué par du fil RNC super-Imphy au nickel-chrome (80 % de nickel et 20 % de chrome). On a pu ainsi effectuer des travaux jusqu'à 800 °C.

La puissance absorbée était de 2 000 watts, le volume libre de la bombe étant d'environ 140 centimètres cubes.

Deuxième série de fours pour des températures allant jusqu'à 500 °C. — Ils ont été constitués par deux tubes réfractaires au lieu de trois comme précédemment (fig. 3). Leurs diamètres intérieur et extérieur étaient respectivement de 24 et 30 mm et de 34 et 40 mm. Leur longueur avait été portée de 140 à 200 mm et les fenêtres d'embase avaient été supprimées. Le volume libre avait été ainsi amené à 210 cm^3.

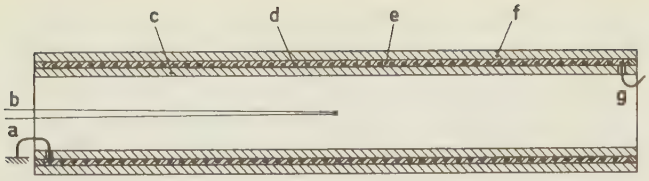


Fig. 3. — Four pour 500 °C.
a : fil de masse.
b : couple thermoélectrique.
c : tube d'alumine 24 × 30.
d : fil d'enroulement Kanthal.
e : ciment d'alumine frittée.
f : tube d'alumine 34 × 40.
g : fil d'entrée de courant.

Les enroulements de cette série étaient constitués par du fil Kanthal DS I de 0,8 à 1 mm de diamètre.

Dans tous les cas, le couple thermoélectrique avait été introduit au centre du four de craquage.

Dispositifs d'entrée et de sortie des produits dans la bombe

L'entrée de l'hydrocarbure est constituée par un tube à haute pression *a* de 6,35 et 1,59 mm de diamètres (fig. 4) traversant un bouchon cylindrique *b*, vissé sur le corps de la bombe, dont l'étanchéité est assurée par un joint en téflon *d* et deux contre-joints *c* et *e*, ce dernier étant vissé sur le tube d'introduction *a*.

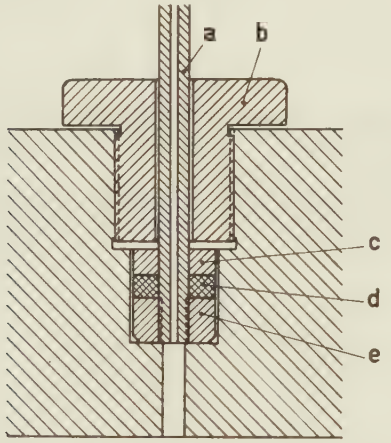


Fig. 4. — Entrée de l'hydrocarbure.

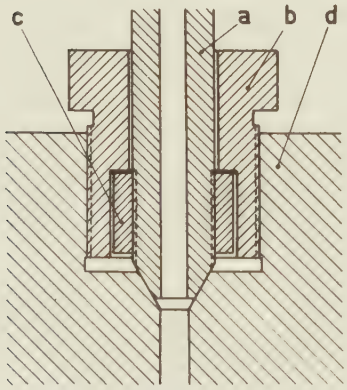


Fig. 5. — Raccord classique.
a : tube de 6,35 mm (cône de 59°).
b : bouchon de pressage.
c : embout.
d : corps (cône de 60°).

Bien que ce système soit autoserreur, il faut procéder à un préserrage important ; on pourrait l'éviter en employant un raccord haute pression classique avec cônes de 59 et 60° (fig. 5).

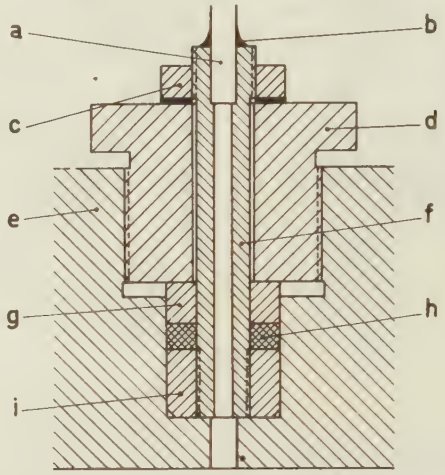


Fig. 6. — Sortie des produits craqués.
a : tube haute pression (6,35 mm).
b : brasure.
c : écrou d'extraction.
d : bouchon de préserrage.
e : corps de la bombe.
f : tube support de joint.
g : contre-joint.
h : joint d'argent.
i : contre-joint fileté.

La sortie des produits craqués est de construction à peu près identique à l'entrée des produits, si ce n'est que le tube à haute pression est brasé sur un axe support de joint et contre-joints de 12 mm de diamètre (fig. 6).

Entrée du courant électrique

Le courant est amené par un seul conducteur, la masse de la bombe constituant le deuxième. L'isolement de ce fil est assuré par trois éléments (fig. 7) :

1°) un tube *g* d'entrée dans la bombe analogue à celui qui permet la sortie des produits, avec un joint *c* autoserreur en argent ;

2°) un joint de téflon à autoserrage *k* assurant le passage du tube d'alumine frittée *m* ;

3°) un support de fil Kanthal réalisé avec une entrée cônique *h*. Le cône mâle, étant le support du fil, est plaqué par la pression sur le cône femelle ; entre les deux est interposé un joint de téflon rigoureusement ajusté sur les deux cônes mâle et femelle, selon le système Amagat (électrode étanche montée dans le presse-joint).

Ces deux derniers points d'étanchéité, obtenus avec le téflon, sont refroidis par une circulation d'eau.

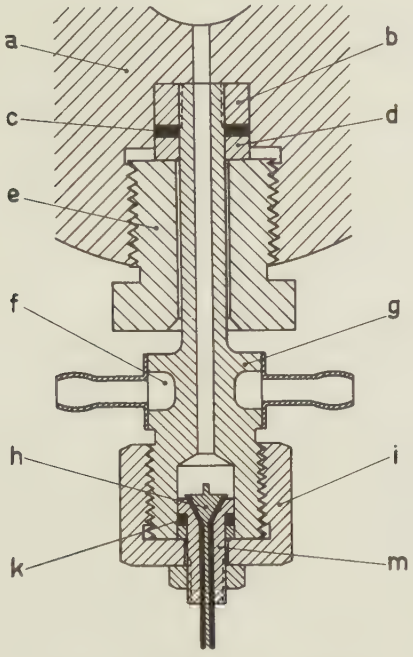


Fig. 7. — Entrée de courant.
a : corps de la bombe.
b : contre-joint fileté.
c : joint d'argent.
d : contre-joint.
e : bouchon.
f : entrée d'eau.
g : tube-support.
h : support de fils.
i : bouchon.
k : joint de téflon.

Entrée du couple thermoélectrique

Comme pour l'entrée de courant, l'étanchéité de l'ensemble d'entrée du couple thermoélectrique est assurée par les éléments suivants (fig. 8) :

1°) sur la bombe, par un joint autoserreur en argent *g;*

2°) sur le support de refroidissement à circulation d'eau, par un joint autoserreur constitué de deux bagues en téflon *c* et *d*;

3°) sur le support du fil, par un cône de téflon analogue à l'entrée du courant, l'isolement des fils étant assuré par un tube d'alumine frittée *a*.

Embases de la bombe

Comme les autres éléments de la bombe, nous en avons modifié les embases.

Nous avons d'abord remplacé les fenêtres en quartz par une pastille d'acier.

Ensuite nous avons fait construire d'autres embases non percées (fig. 9), et, de ce fait, tout en apportant une solution remarquable à l'étanchéité de notre bombe, nous en avons porté le volume effectif de 220 à 280 cm³.

Enfin, pour nos derniers essais, nous avons employé des embases portant l'une l'entrée du courant (fig. 10) et l'autre celle du couple thermoélectrique.

Cette modification nous a permis des montages et des démontages très faciles de notre appareil.

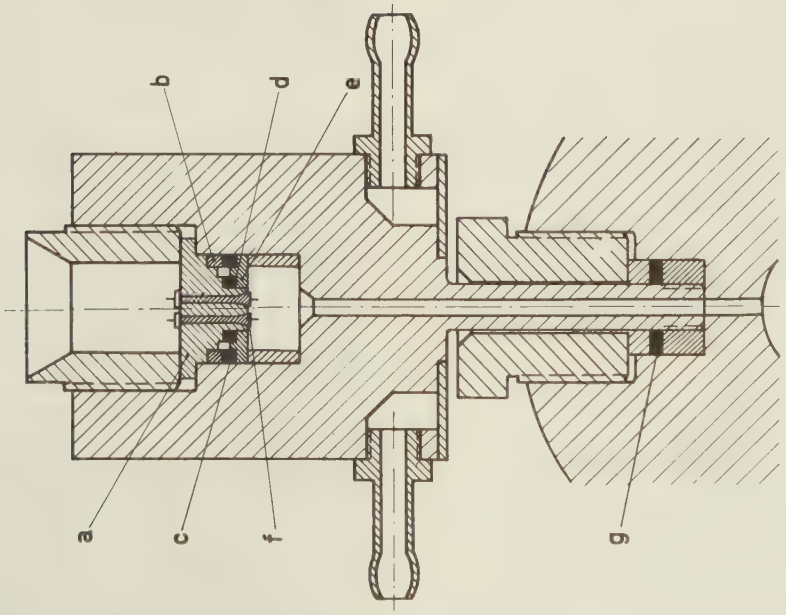


Fig. 8. — Entrée du couple thermoélectrique.
a : support. *b* : bague.
c et *d* : joints de téflon.
e : contre-joint. *f* : cône.
g : joint en argent.

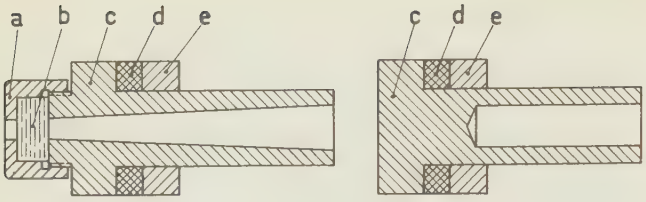


Fig. 9. — Embases non percées.
a : bouchon fileté.
b : fenêtre de quartz.
c : corps de l'embase.
d : joint de téflon.
e : contre-joint.

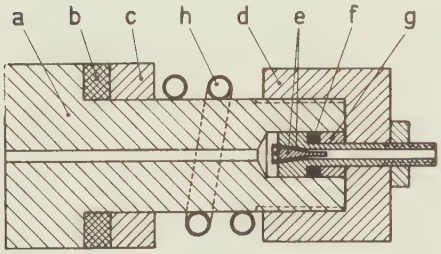


Fig. 10. — Embase à entrée de courant.
a : corps de l'embase.
b : joint de téflon.
c : contre-joint.
d : bouchon de pressage.
e : cône et téflon.
f : joint de téflon.
g : contre-joint.
h : circulation d'eau.

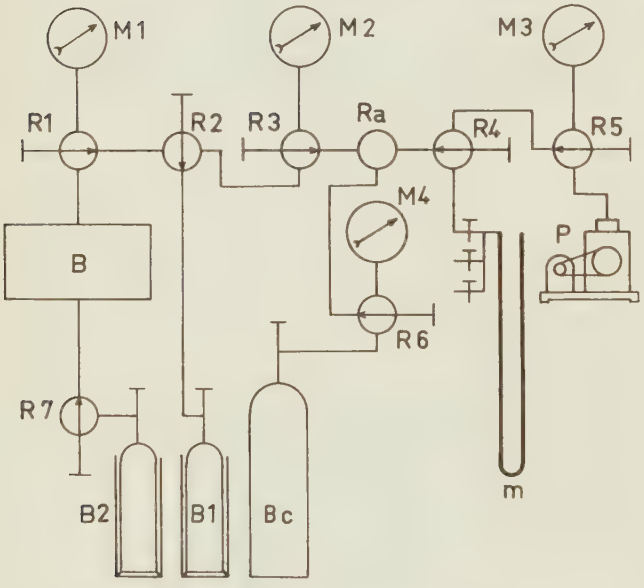


Fig. 11. — Schéma de l'appareil de pyrolyse.
B : bombe pour 1 500 kg/cm².
M1 et M2 : manomètres Bourdon de 2 000 kg/cm².
M3 : manomètre à vide de 0 à 20 mm Hg.
M4 : manomètre Bourdon de 200 kg/cm².
R1 à R7 : robinets à 1 500 kg/cm² (brevet C.N.R.S.).
Ra : raccord haute pression à 3 voies.
P : pompe à vide.
m : manomètre à mercure.
Bc : bouteille d'azote de la Société l'Air Liquide.
B1 : bouteille d'hydrocarbure pour le remplissage de la bombe.
B2 : bouteille de détente des produits après craquage.

Appareil de pyrolyse

Sur la figure 11, nous avons porté le schéma de principe de notre appareil de pyrolyse.

La bombe B (fig. 12) est reliée par des tubes à haute pression d'une part, par des robinets R1 et R2 aux manomètres M1, M2 et à la bouteille de l'échantillon B1, d'autre part, par le robinet R7 à la bouteille de recueil des produits craqués B2. Le manomètre M2 commandé par le robinet R3 est le manomètre de sécurité.

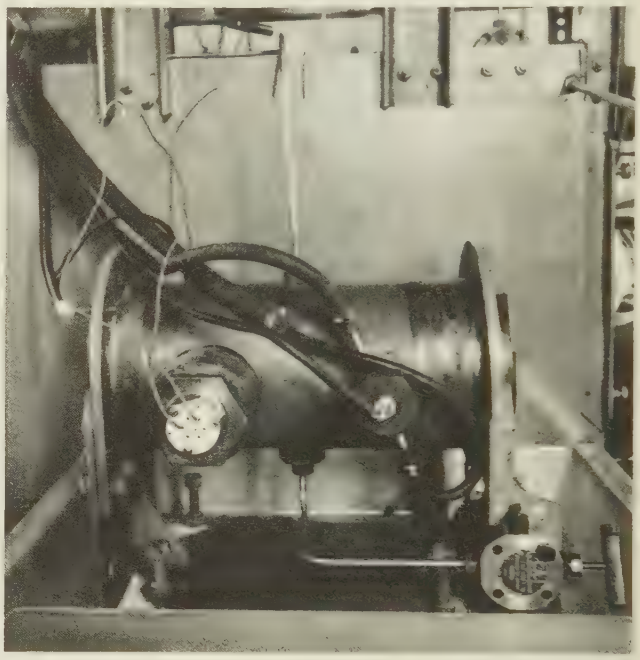


Fig. 12. — Vue de face de la bombe.

L'hydrocarbure à craquer se trouvant dans la bouteille B1 est échantillonné par les robinets R2 et R1. La pompe P, par le jeu des robinets R4 et R5, permet d'amener la pression de l'ensemble de l'installation aux environs de 1 mm de mercure (manomètres M3 et *m*).

L'ensemble de l'appareillage est disposé sur un support métallique, la bombe et ses accessoires étant entourés d'écrans de protection, d'amortisseurs en bois de 20 mm d'épaisseur et de plaques de blindage de 8 mm d'épaisseur; l'ensemble des manomètres est protégé par une plaque transparente de plexiglas de 25 mm d'épaisseur (fig. 13 et 14).

L'appareil, muni d'un disque de rupture, est éprouvé pour une pression de marche de 1 500 kg/cm². On peut également atteindre des températures de marche allant jusqu'à 1 000°; seuls les joints d'étanchéité se détériorent à des températures élevées, notamment pour des opérations de longue durée, dans des fours de grandes dimensions.

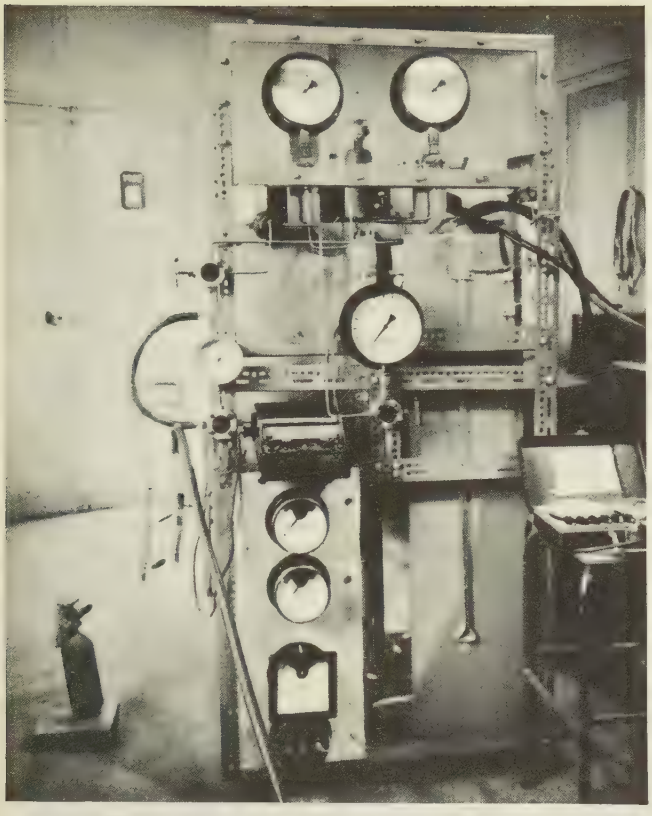


Fig. 13. — Vue de face de l'ensemble de l'appareillage

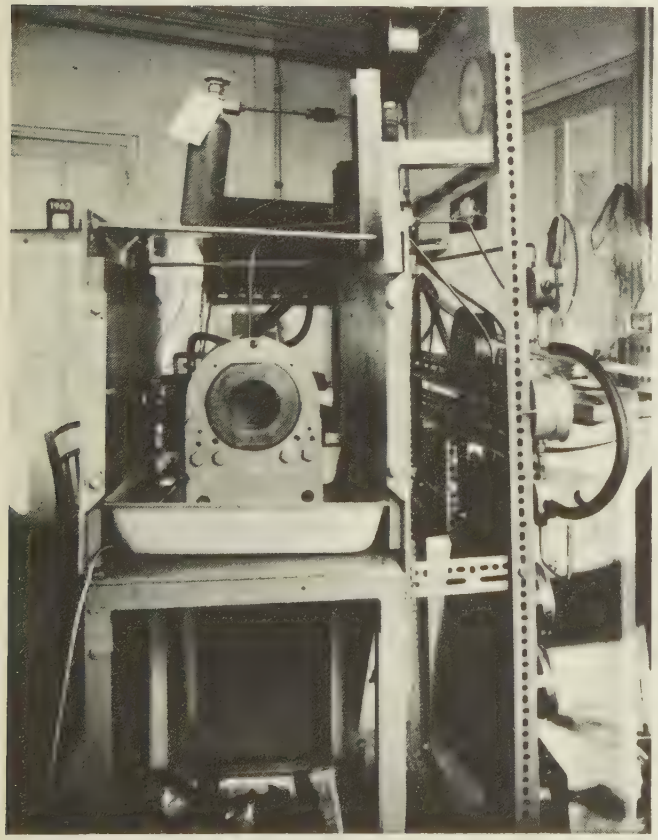


Fig. 14. — Vue arrière de l'ensemble de l'appareillage.

L'une des particularités de l'appareil réside dans le fait que, malgré une opération de craquage selon un système statique, grâce à la présence simultanée des zones chaudes et froides, il y a une turbulence assez prononcée des gaz à l'intérieur du four.

Ainsi, malgré des températures de craquage élevées à l'intérieur du four, la bombe métallique n'est pas soumise à de telles températures. C'est ainsi que, grâce au principe du chauffage interne, nous avons pu atteindre de hautes températures de craquage (800 °C) dans un appareil relativement simple.

2. — Mode opératoire

Avant chaque essai de pyrolyse, on vérifie l'étanchéité de l'ensemble de l'appareillage et on le soumet à la pression de l'azote provenant d'une bouteille Bc (pression 150 kg/cm²) ou d'un compresseur (1 100 kg/cm²).

Après arrêt du courant d'azote, la pression de l'ensemble, vérifiée par les manomètres M1 et M2, doit rester stable pendant plusieurs heures.

Echantillonnage de l'hydrocarbure à craquer

Nous avons examiné plusieurs modes d'échantillonnage de l'hydrocarbure :

1°) échantillonnage à l'état gazeux;
2°) échantillonnage à l'état liquide;
3°) calcul basé sur le poids de gaz (déterminé par une balance);
4°) calcul basé sur le volume de gaz (déterminé par un compteur).

Mais le procédé le plus facile, le plus précis et même le plus propre, celui que nous avons adapté pour le butane normal est le suivant.

On liquéfie un volume déterminé du butane, se trouvant dans la bouteille Bh (fig. 15), dans un récipient gradué en verre R, en refroidissant celui-ci à — 20° par un mélange acétone-neige carbonique se trouvant dans un vase Dewar VD. Après avoir recueilli le volume désiré, on détache le récipient de la bouteille Bh pour le relier à la bouteille B1, préalablement pesée et vidée jusqu'à 1 mm de mercure. On refroidit cette

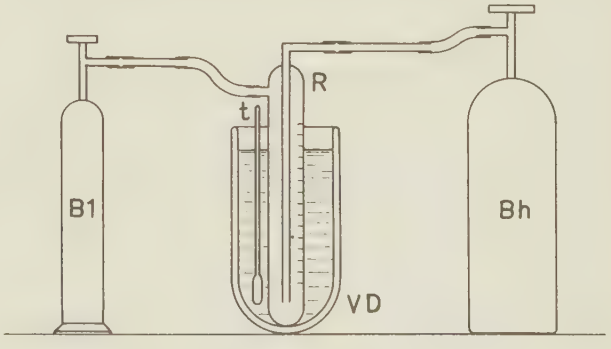


Fig. 15. — Echantillonnage de l'hydrocarbure.

bouteille à une température de — 20°, en laissant chauffer le récipient en verre jusqu'à la température ambiante.

Ainsi, en se basant sur le volume préalable du butane liquide, on introduit une quantité bien déterminée de butane dans la bouteille B1. S'il est entré une quantité un peu plus importante d'hydrocarbure, on l'évacue par l'intermédiaire d'un compteur hydraulique précis.

Remplissage de la bombe

Par la pompe à vide P (fig. 11) on réalise un vide de 1 mm de mercure dans l'ensemble de l'appareil. On ouvre ensuite les robinets R1 et R2, ainsi que celui de la bouteille B1, en laissant fermés tous les autres. Pour transvaser complètement le contenu de la bouteille B1 dans la bombe, on la chauffe par un bain d'eau chaude (environ 70 °C). On ferme ensuite les robinets R1 et R2, et on détache la bouteille B1, afin de la peser et de vérifier la quantité exacte d'hydrocarbure introduite dans la bombe.

Chauffage du four et sortie des produits craqués

Une fois la pression ou la température maximale atteinte, on essaie de maintenir les conditions opératoires constantes, surtout s'il s'agit d'étudier l'influence du temps de contact.

Cependant, il est très difficile, et cela par suite des réactions de dégradation et agrégation des hydrocarbures, de maintenir constante la pression d'essai, surtout à des températures élevées (au-dessus de 300 °C).

Pendant le chauffage du four, on refroidit la bouteille B2 préalablement vidée à 1 mm de mercure par un bain glace-sel à — 10 °C.

Le chauffage du four est effectué par l'intermédiaire d'un autotransformateur. On augmente progressivement le chauffage en notant soigneusement l'accroissement de la pression lue sur les manomètres M1 et M2. Les figures 16 et 17 donnent les puissances nécessaires pour obtenir dans la bombe une pression ou une température donnée, pour trois masses de butane employées.

A la fin de l'essai de craquage, on ouvre simultanément le robinet R7 et celui de la bouteille B2 (fig. 11), en arrêtant également le chauffage du four. On procède ainsi à une opération de trempe afin de réduire au minimum les réactions secondaires du craquage. On détache la bouteille B2 et on la pèse pour déterminer la quantité exacte des produits recueillis.

Les produits de craquage contenus dans la bouteille B2 sont d'abord reliés à un gazomètre de 50 litres, afin de détendre les produits gazeux à 15° et sous la pression atmosphérique. Pour récupérer les produits liquides, on maintient la bouteille B2 renversée, on la relie à un récipient gradué en verre et on soutire les liquides par une pompe à eau, en refroidissant le récipient récepteur à — 50° par un bain d'acétone-neige carbonique (fig. 18).

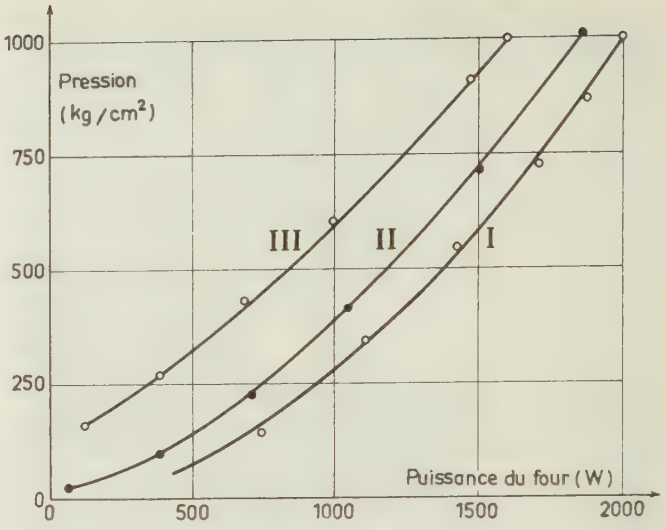


Fig. 16. — Puissance électrique à mettre en œuvre pour obtenir une pression donnée dans la bombe, pour une quantité déterminée de matière (butane normal).

I : 83 g. II : 85 g. III : 88 g.

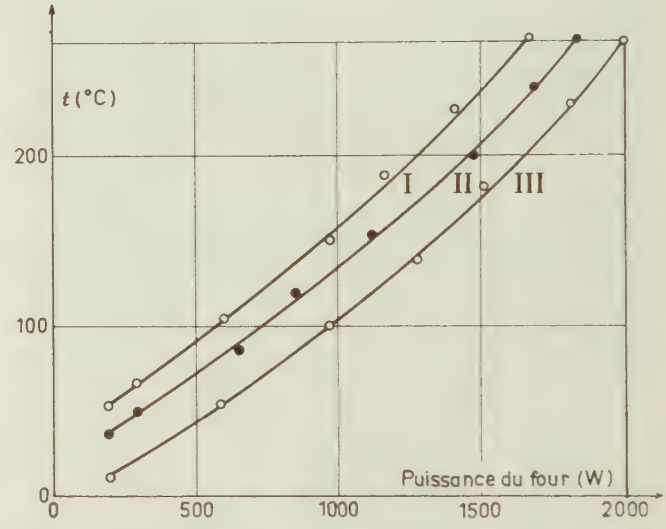


Fig. 17. — Puissance électrique à mettre en œuvre pour obtenir une température donnée dans la bombe, pour une quantité déterminée de matière (butane normal).
I : 83 g. II : 85 g. III : 88 g.

Analyse des produits

Les gaz de craquage sont analysés d'une façon complète, d'une part par un appareil de type Orsat, d'autre part par chromatographie en phase gazeuse dans un appareil de Jobin et Yvon du type Bretagne. Voici les conditions opératoires utilisées pour l'analyse :

gaz porteur	hydrogène ;
débit du gaz porteur ..	3,2 l/h ;
phase stationnaire	tétraisobutylène à 20 % ;
température de colonne	0,0° ;
longueur de colonne ..	2 m ;
diamètre intérieur	4 mm ;
masse de remplissage..	cellite C22.

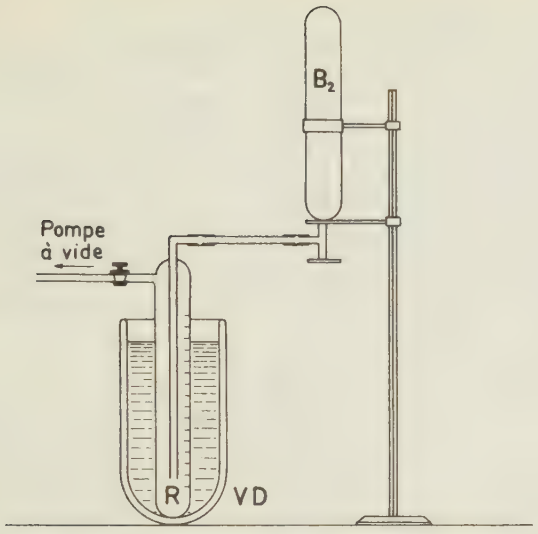


Fig. 18. — Récupération des produits solides.

Après étalonnage de l'appareil, on trouve les facteurs de correction suivants pour les termes de 1 à 4 carbones :

CH_4 ..... 1,00 ;
C_2H_6 ..... 1,81 ;
C_3H_8 ..... 2,40 ;
C_4H_{10} ..... 3,29 .

Voici les volumes de rétention de ces quatre hydrocarbures dans nos conditions opératoires :
méthane : 39 s ; éthane : 57 s ; propane : 126 s ; butane : 408 s.

La séparation est parfaite pour les autres constituants des gaz de craquage : propène, butènes et isobutane.

Sur la figure 19, nous représentons un chromatogramme typique des différents composants obtenus lors d'un de nos essais. Nous avons calculé le pourcentage des différents composants pour cet essai en partant de ce chromatogramme.

Tout d'abord, nous avons déterminé la surface de chaque pic en partant de : surface du pic corrigée $= \dfrac{\text{hauteur} \times \text{largeur à mi-hauteur}}{\text{facteur de correction} \times \text{sensibilité}}$.

Nous avons ainsi obtenu :

pour le méthane, $S = \dfrac{13{,}05 \times 0{,}09 \times 64}{1} = 75{,}2 \text{ cm}^2$;

pour l'éthane, $S = \dfrac{13{,}45 \times 0{,}1 \times 16}{1{,}81} = 11{,}95 \text{ cm}^2$;

pour le propène, $S = \dfrac{2{,}3 \times 0{,}13 \times 4}{2{,}4} = 0{,}5 \text{ cm}^2$;

pour le propane, $S = \dfrac{11{,}55 \times 0{,}16 \times 4}{2{,}4} = 3{,}08 \text{ cm}^2$;

pour l'isobutane, $S = \dfrac{2{,}1 \times 0{,}3 \times 1}{3{,}29} = 0{,}19 \text{ cm}^2$;

pour le butène, $S = \dfrac{0{,}5 \times 0{,}35 \times 1}{3{,}29} = 0{,}05 \text{ cm}^2$;

pour le butane, $S = \dfrac{12{,}1 \times 0{,}65 \times 8}{3{,}29} = 19{,}1 \text{ cm}^2$.

Soit une surface totale, pour l'ensemble des pics, de 110,07 cm^2.

Comme nous avons trouvé, dans 100 cm^3 de gaz à analyser, 1,5 cm^3 d'hydrogène et 1,4 cm^3 d'éthylène,

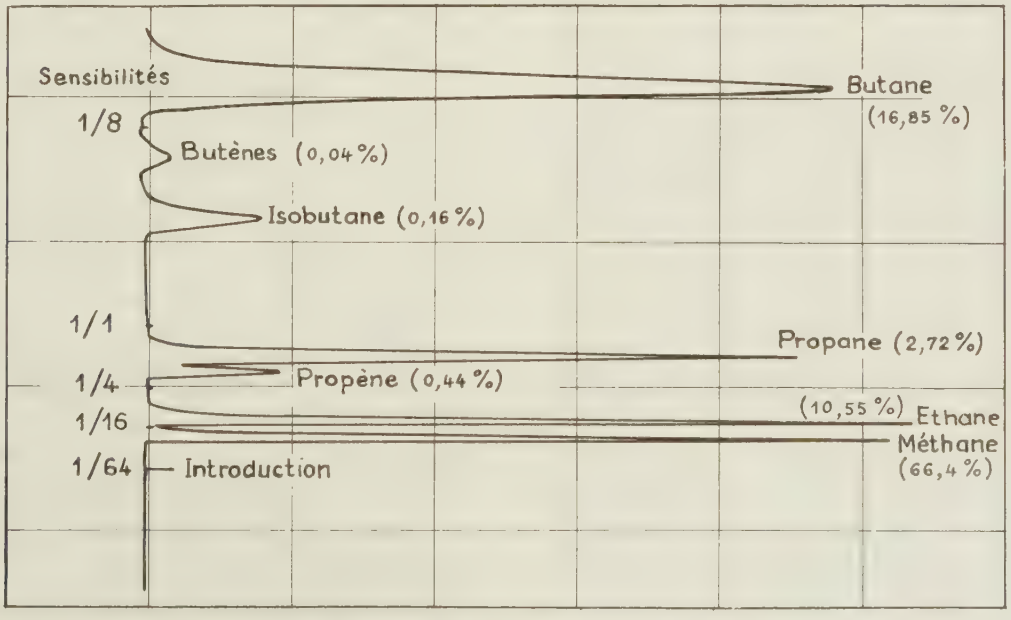


Fig. 19. — Chromatogramme des gaz de craquage de l'un de nos essais

nous avons pris, pour déterminer le pourcentage de chaque composant, la formule suivante :

$$\text{composant} = 97{,}1 \times \frac{\text{pourcentage du surface du pic correspondant}}{\text{surface totale des pics}}.$$

On trouve ainsi : 66,4 % de méthane, 10,55 % d'éthane, 0,44 % de propène, 2,72 % de propane, 0,16 % d'isobutane, 0,04 % de butène et 16,85 % de butane.

Le dosage de l'éthylène et de l'hydrogène a été effectué à l'aide de l'appareil d'Orsat.

Une analyse aussi précise des liquides n'est pas possible, étant donné le nombre considérable de constituants présents. Sur les liquides résultant du craquage, nous avons procédé à une distillation fractionnée et à une détermination de l'indice de brome des produits bruts et distillés.

3. — Exposé des recherches

Essais préliminaires de craquage du butane normal

Le butane normal pour la recherche (Research grade) nous a été fourni par la Phillips Petroleum Company (pureté : 99,5-99,9 %).

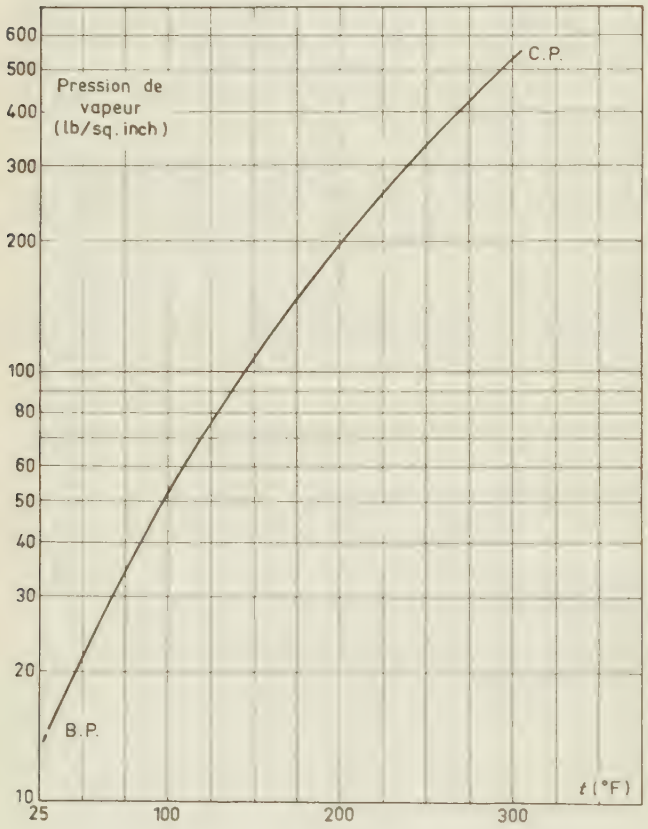


Fig. 20. — Pression de vapeur en fonction de la température.

Constantes physiques :
pression de vapeur, à 21,1° : 1,12 kg/cm2 ;
volume spécifique, à 21,1° et 1 atm : 410 cm^3/g ;
point d'ébullition (1 atm.) : — 0,50° ;
point de fusion (1 atm.) : — 133,33° ;
masse spécifique du liquide, à 20° : 0,578 8 g/cm^3 ;
densité du gaz (air = 1) : 2,07 ;
température critique : 152° ;
pression critique : 37,48 atm ;
densité critique : 0,225 g/cm^3 ;
chaleur latente de vaporisation (au point d'ébullition) : 92,09 cal/g ;
chaleur latente à 20° : 87,5 cal/g ;
chaleur de combustion : 687,9 kcal/mole ;
chaleur spécifique du gaz à 1 atm et 27° : 0,409 0 cal/g.

La figure 20 donne la courbe de variation de la pression de vapeur en fonction de la température.

Au cours de nos premiers essais de craquage sous pression, nous nous étions proposé de ne faire varier que la température de pyrolyse, mais la pression n'a pas pu être maintenue tout à fait constante. En effet, d'une part, dans un craquage à « régime statique », la pression est fonction de la température (fig. 21), d'autre part, nous n'avons pas pu réaliser une élévation de température en maintenant la pression constante par l'augmentation de la quantité d'hydrocarbure à craquer.

A plusieurs reprises, en effet, nous avons dû remplacer les four détériorés, et les volumes effectifs de ces fours ne pouvant pas être tout à fait identiques, les volumes résiduaires et libres de la bombe n'ont pas été semblables.

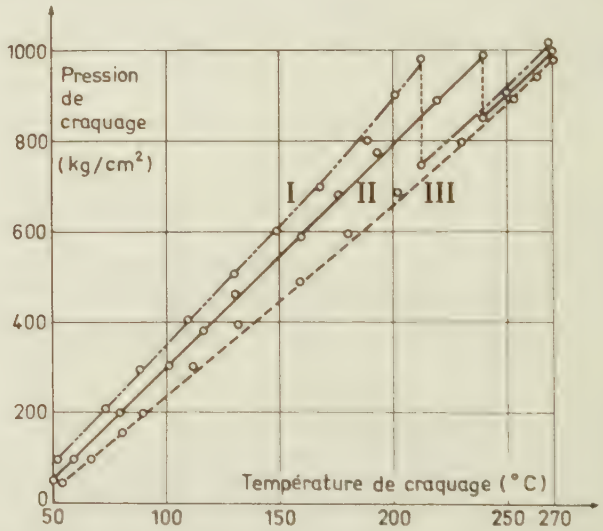


Fig. 21. — Pression dans la bombe en fonction de la température et de la quantité de butane normal mise en œuvre.
Volume effectif de la bombe : 210 cm^3.
I : 90 g. II : 87 g. III : 85 g.

Sur le tableau II nous avons porté les conditions opératoires de ces premiers essais, ainsi que les résultats obtenus [25].

TABLEAU II

Variation des produits de craquage du butane en fonction de la température (fig. 22)

NUMÉRO DE L'ESSAI		1	2	3	4
Température maximale de craquage (°C)		244	262	420	520
Pression maximale de craquage (kg/cm²)		1 000	1 115	1 050	1 000
Poids des produits soumis au craquage (g)		75	70	140	65
Volume des gaz recueillis (l)		25	17	40	25
Poids des liquides recueillis (g)		—	—	10	14
Pourcentage en poids des liquides recueillis		—	—	7,3	21,5
ANALYSE DES GAZ (en %)	Méthane	64,0	74,0	75,2	83,0
	Ethane	8,0	6,0	13,0	7,0
	Ethylène	—	—	0,7	—
	Propane	1,0	1,0	3,8	1,5
	Propène	1,0	0,5	—	1,0
	n-butane	23,0	11,0	7,3	6,0
	Hydrogène	2,0	2,0	2,0	1,5

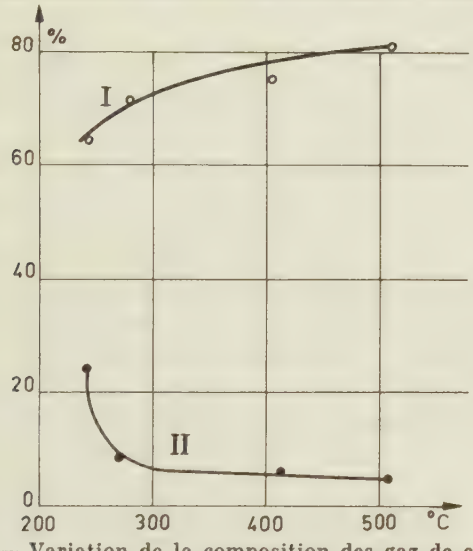


FIG. 22. — Variation de la composition des gaz de craquage en fonction de la température.
P = 1 000 kg/cm²; temps de contact : 30 mn.
I : méthane. II : *n*-butane.

Le temps de craquage, après que la température maximale désirée ait été obtenue, a été pour tous ces essais de 30 minutes.

D'après ces résultats on constate que :

1°) le taux du méthane dans les gaz craqués augmente avec la température, de 0,9 à 84 % ;

2°) celui du butane décroît au contraire, par suite de l'élévation de la température, de 99,0 à 6,0 % ;

3°) jusqu'à 420°, les taux de l'éthane et du propane croissent également, mais à partir de cette température ils décroissent en faveur d'un accroissement substantiel du méthane ;

4°) enfin, les taux des hydrocarbures éthyléniques et de l'hydrogène sont toujours faibles, inférieurs à 2 et 4 %, ce qui confirme d'ailleurs les résultats obtenus par d'autres auteurs.

Nous avons également remarqué que la perte la plus importante en produits craqués est observée dans des essais où il se forme des quantités notables de liquides.

On pourrait donc présumer que c'est la perte des liquides qui occasionne le faible rendement en produits de craquage.

Dans une deuxième série d'essais, nous avons essayé de travailler à température constante, en choisissant une température relativement basse : 300°. Le maintien de cette température a été bien plus facile et nous avons pu faire varier la pression de craquage de 400 à 1 050 kg/cm². La durée du chauffage à 300° a été de 30 minutes, comme dans les essais précédents. Sur le tableau III, nous avons porté les résultats de ces essais.

On constate que la composition des mélanges gazeux provenant des craquages à température constante varie bien moins en fonction de la pression. On peut dire que la pression empêche la dégradation thermique, fait déjà signalé par d'autres auteurs [5]. En outre, il y a, en fonction de la pression :

1°) diminution du volume de méthane produit;

2°) diminution du taux du butane entré en réaction;

3°) très faible production d'hydrogène et d'hydrocarbures éthyléniques ;

4°) enfin, accroissement de la masse des liquides de craquage.

Comme nous l'avons déjà signalé, nous n'avons pas pu analyser complètement les liquides de craquage. Mais, d'une part, une analyse approximative par chromatographie en phase gazeuse et d'autre part, une distillation fractionnée nous ont permis de constater qu'ils sont surtout constitués par des mélanges d'hydrocarbures de 5 à 8 carbones.

TABLEAU III

Variation des produits de craquage du butane en fonction de la pression (fig. 23)

NUMÉRO DE L'ESSAI		5	6	7	8
Pression maximale de craquage (kg/cm²)		400	650	750	1 050
Température maximale de craquage (°C)		300	300	300	300
Poids des produits soumis au craquage (g)		90	100	110	120
Volume des gaz recueillis (l)		32	35	34	35
Poids des liquides recueillis (g)		3,0	6,0	7,0	14,0
Pourcentage en poids des liquides recueillis		3,3	6,0	6,3	11,6
ANALYSE DES GAZ (en %)	Méthane	22,9	17,8	9,6	8,4
	Ethane	10,5	3,0	2,8	2,5
	Ethylène	2,5	1,8	1,4	1,2
	Propane	1,8	1,5	1,2	1,0
	Propène	2,3	1,6	1,9	1,3
	n-butane	56,5	72,0	82,5	85
	Hydrogène	2,5	1,2	0,9	0,6

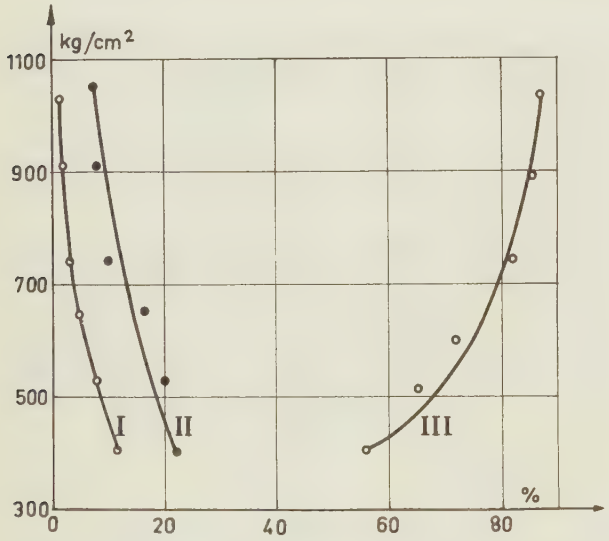


FIG. 23. — Variation de la composition des gaz de craquage en fonction de la pression.
$t = 300$ °C; temps de contact : 30 mn.
I : éthane. II : méthane. III : n-butane.

L'indice de brome de ces liquides est également très faible, environ 20, révélant un mélange contenant très peu d'hydrocarbures non saturés.

Essais systématiques

Un fait important que nous avons noté au cours de notre étude du craquage du butane, c'est que la forme et les dimensions du four étaient déterminantes pour la composition des produits de craquage. Notamment les interfaces entre le four et les parois intérieures de la bombe, ainsi que les espaces libres se trouvant entre les deux entrées du four et la bombe, influent considérablement sur la composition des mélanges de produits obtenus.

Ainsi, à température égale, si le four est adapté sans espace mort aux parois de la bombe, le craquage est bien plus poussé que dans le cas contraire.

Dans ce dernier cas, il se produit une turbulence considérable entre la zone chaude de l'intérieur du four et la zone moins chaude des parois de la bombe.

C'est pourquoi, dans nos essais systématiques de craquage, nous indiquons toujours les dimensions et la forme des fours employés pour chaque série d'essais.

1. — *Influence de la température sur le craquage sous pression du butane*

Dans des fours de craquage aux dimensions suivantes (fig. 2) :

longueur ..... 140 mm,
diamètre intérieur du tube central .... 14 mm,
diamètre extérieur du tube périphérique 40 mm,
volume effectif du four (basé sur la quantité maximum d'hydrocarbure introduit dans la bombe) ..... 214 cm³,

nous avons procédé à une série de six essais de craquage sous 1 000 km/cm², en variant la température de craquage de 300 à 800 °C. Dans le tableau IV, nous avons rassemblé les conditions opératoires et les résultats obtenus au cours de ces essais.

Observations générales sur les produits de craquage. a) *Gaz.* — On constate, dans les gaz de craquage, en fonction de la température (fig. 24 et 25) :

1°) une augmentation du taux de méthane formé;

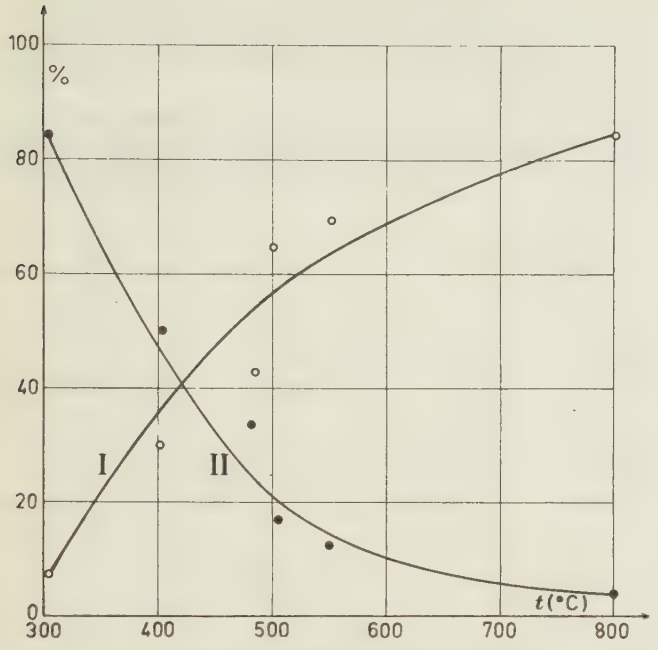


Fig. 24. — Variation des taux de méthane et de *n*-butane en fonction de la température.
P = 1 000 kg/cm²; temps de contact : 30 mn.
I : méthane. II : *n*-butane.

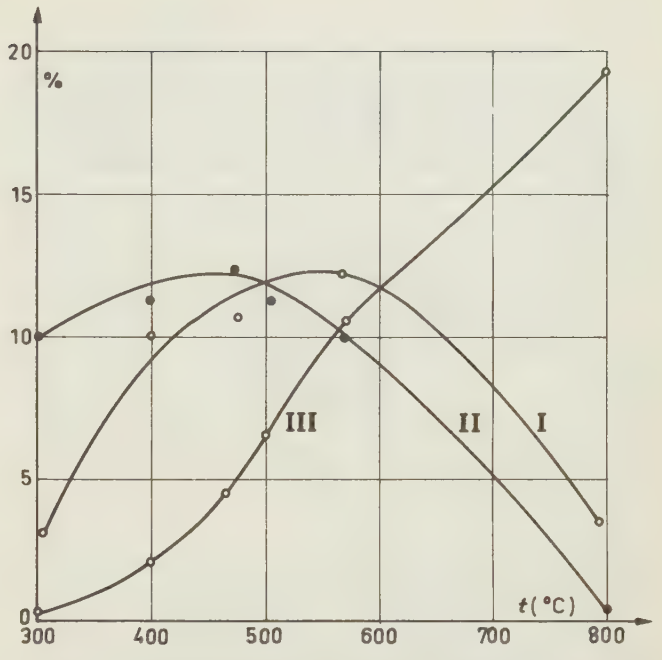


Fig. 25. — Variation des taux d'éthane, de liquides recueillis et de résidus de distillation en fonction de la température.
P = 1 000 kg/cm²; temps de contact : 30 mn.
I : éthane. II : liquides recueillis. III : résidus.

Tableau IV

Variation, en fonction de la température, des produits de craquage du n-butane

Numéro de l'essai		9	10	11	12	13	14
Température maximale de craquage (°C)		300	400	480	500	560	800
Pression maximale de craquage (kg/cm²)		1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	420
Poids de produits soumis au craquage (g)		120	112	95	90	85	65
Quantité totale des produits recueillis (g)		108,00	103,65	85,90	82,00	79,00	59,45
Pourcentage en poids des produits recueillis		90,00	92,54	90,42	90,11	92,94	91,46
Volume des gaz recueillis (l)		32	34	37	38	40	26
Poids des liquides recueillis (g)		12	13	11,5	9,82	8,5	—
Pourcentage en poids des liquides recueillis		10	11,6	12,15	10,9	10	—
Densité des liquides recueillis (à 20 °C)		0,65	0,68	0,695	0,71	0,72	—
Indice de brome des liquides recueillis (g)		14	20	22	25	26	—
Poids de dépôt de carbone (g)		—	1,25	1,35	1,5	2,55	8,35
Pourcentage en poids de coke recueilli		—	1,116	1,04	1,42	3	13
Poids du résidu de distillation des liquides (g)		—	3,4	4,56	6,5	8,5	12,5
Pourcentage en poids de résidu recueilli		—	2,14	4,8	7,22	10	19,23
Analyse des gaz en %	Méthane	8,40	30,8	44,70	65,30	68,20	84,8
	Ethane	3,50	10,2	10,40	11,30	12,30	3,91
	Ethylène	1,25	1,00	1,82	1,40	1,20	1,00
	Propane	0,55	0,65	0,95	0,70	0,55	0,64
	Propène	1,00	3,80	3,80	2,52	3,15	0,32
	n-butane	84,50	51,70	36,10	16,43	11,55	4,25
	Isobutane	—	—	—	—	0,08	0,04
	Butènes	—	0,35	0,28	0,05	0,47	0,04
	Hydrogène	0,80	1,50	2,20	2,30	2,50	5,00

2°) une augmentation du taux du *n*-butane entré en réaction;

3°) un faible accroissement du taux d'hydrogène;

4°) une augmentation, d'abord importante et ensuite plutôt stationnaire, de l'éthane;

5°) une variation plus ou moins irrégulière de propane;

6°) enfin, la présence d'une faible teneur en éthylène, en propène et en butènes.

Ces variations régulières sont surtout valables pour des essais de craquage allant jusqu'à 560°.

Le craquage à 800° fournit un mélange de gaz différent.

D'abord, à cette température, les joints en téflon de la bombe ont cédé et, par suite des petites fuites, il n'a pas été possible d'atteindre 1 000 kg/cm².

En réalité, vue la conception de la bombe, les joints en téflon ne sont pas soumis à 800 °C, même pas à 400 °C. Mais, à partir de 300 °C, les caractéristiques mécaniques du téflon sont profondément modifiées et ne suffisent plus à assurer l'étanchéité d'un appareil porté à 1 000 kg/cm².

On peut cependant constater que la pyrolyse à haute température (800 °C) et sous haute pression (420 kg/cm²) du butane conduit à un mélange gazeux:

1°) très riche en méthane;

2°) contenant une quantité plus importante d'hydrogène;

3°) à teneurs faibles et sensiblement identiques en *n*-butane et en éthane;

4°) à faible teneur en tous les autres constituants.

b) *Liquides.* — Le taux des liquides de craquage varie peu pour les essais effectués entre 300 et 560°, tandis que leur densité augmente en fonction de la température.

Quant à leur indice de brome, on note une augmentation importante à 400°, et une faible augmentation à partir de cette température (fig. 26).

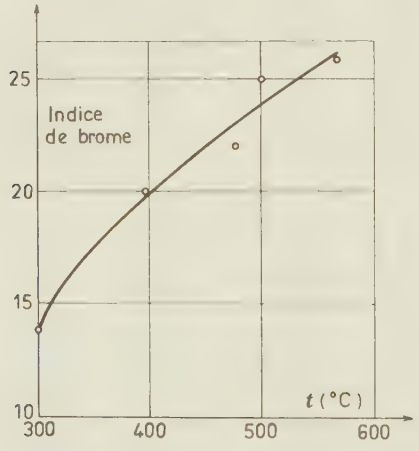


Fig. 26. — Variation de l'indice de brome des liquides recueillis en fonction de la température.

Le liquide obtenu dans l'essai n° 14 (à 800°) n'a pas pu être récupéré et pesé. Très visqueux et goudronneux, il était dispersé sur les parois du four, de la bombe et des canalisations.

La distillation fractionnée des liquides de craquage a révélé qu'ils étaient constitués en majeure partie par des produits légers passant avant 120° (fig. 27).

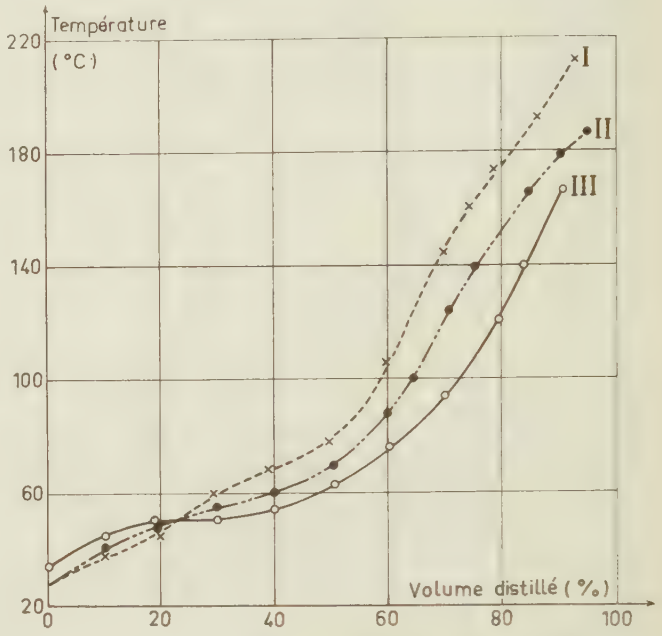


Fig. 27. — Courbes de distillation des liquides provenant des essais n°s 9, 10 et 11.
I : essai n° 11. II : essai n° 10. III : essai n° 9

Nous n'avons pas constaté la prédominance d'un corps quelconque. La chromatographie en phase gazeuse des liquides a mis en évidence des mélanges dans lesquels plusieurs constituants prédominaient. Par conséquent il n'y a pas une cyclisation prononcée quelconque.

Les résidus de distillation des liquides augmentent avec l'élévation de la température (de 2,14 à 12,5 %) (fig. 28).

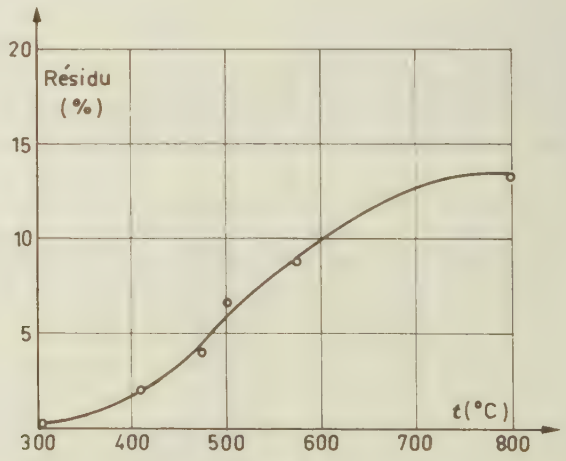


Fig. 28.

c) *Dépôts de carbone.* — La détermination de la masse des dépôts de carbone produits est basée sur leur combustion et sur la pesée du four débarrassé de ses dépôts.

La masse des dépôts de carbone croît en fonction de la température, pour atteindre un taux très élevé (13 %, essai 14, à 800°) (fig. 29).

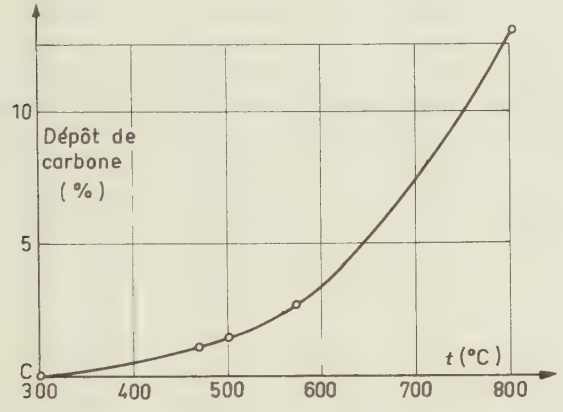


Fig. 29.

Il faut cependant noter que les chiffres indiqués sont inférieurs à la réalité, puisque une partie des dépôts sont infiltrés, sous pression, dans l'intervalle entre les tubes en alumine et le ciment d'isolement et ne brûlent pas dans le four de régénération.

Les dépôts non seulement produisent des courts-circuits en s'infiltrant entre les spires et le ciment du four, mais diminuent la résistance mécanique des tubes d'alumine en s'infiltrant dans ces derniers.

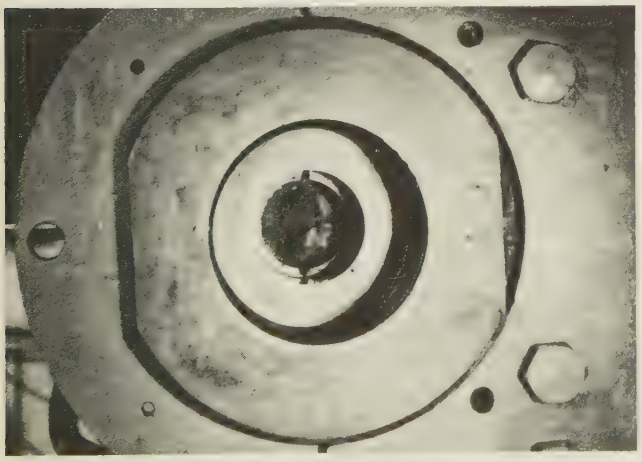


Fig. 30. — Vue de profil de la bombe, embase démontée : apparence du dépôt de carbone.

Les figures 30 et 31 montrent les dépôts de carbone et la figure 32, quelques fours de craquage après leur sortie de la bombe.

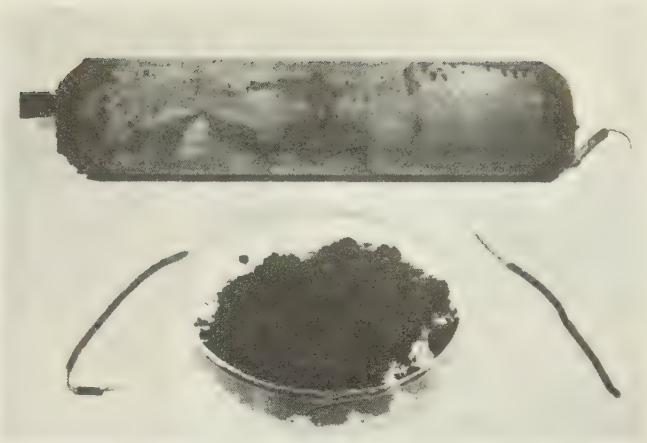


Fig. 31. — Vue extérieure d'un four ayant travaillé jusqu'à 800 °C et dépôt de carbone récupéré après un essai.

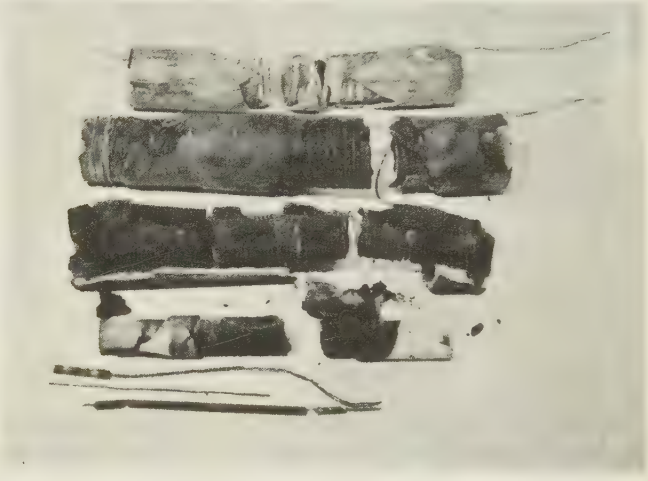


Fig. 32. — Quelques fours détériorés ayant servi chacun à trois essais à haute température.

2. — *Influence du temps de contact sur la pyrolyse à haute pression du butane*

Nous avons procédé à trois séries d'essais de pyrolyse du *n*-butane, en faisant varier le temps de contact d'une part et la température de craquage d'autre part.

Le four de craquage n'étant pas exactement le même dans ces trois séries d'essais, nous indiquerons pour chacune les dimensions du four utilisé.

Première série d'essais sur la variation des produits de craquage en fonction du temps de contact, à 300 °C et sous une pression de 1 000 kg/cm². — Voici les dimensions du four qui a servi pour une série de quatre essais de durées de contact variant entre 2 et 60 minutes : longueur totale, 200 mm; diamètre intérieur, 24 mm; diamètre extérieur, 40 mm.

Les résultats obtenus sont rassemblés sur le tableau V.

TABLEAU V

Variation des produits de craquage du n-butane en fonction du temps de contact

NUMÉRO DE L'ESSAI		15	16	17	18
Temps de contact (mn)		2	15	30	60
Poids de produit soumis au craquage (g)		120	110	105	100
Température maximale de craquage (°C)		304	302	300	304
Pression maximale de craquage (kg/cm²)		1 000	1 000	1 000	1 000
Quantité totale des produits recueillis (g)		114	103,5	96	90,5
		95	94,1	91,4	90,5
Volume des gaz recueillis (l)		40	42	44	45
Poids des liquides recueillis (g)		14,5	18,7	25	32
Pourcentage en poids des liquides recueillis		12,5	16	21,4	32
Densité des liquides recueillis (à 20 °C)		0,68	0,7	0,12	0,15
Indice de brome des liquides recueillis		44	46	47	51
Poids des résidus recueillis (g)		—	1,2	2,2	3,5
Pourcentage en poids des résidus recueillis		—	1,1	2,1	3,5
Poids de dépôt de carbone (g)		—	0,5	1,2	2,5
Pourcentage en poids de dépôt de carbone		—	0,45	1,1	2,5
ANALYSE DES GAZ (en %)	Méthane	42,30	53,50	56,20	60,50
	Ethylène	2,15	0,80	0,76	0,50
	Ethane	9,00	10,10	13,50	15,70
	Propène	1,65	0,90	0,80	0,46
	Propane	4,65	4,90	5,20	8,20
	Isobutane	0,15	0,30	0,54	0,84
	Butène	—	—	—	—
	n-butane	39,30	28,80	22,30	13,20
	Hydrogène	0,80	0,70	0,70	0,60

a) *Gaz.* — Le taux du butane entré en réaction augmente parallèlement à celui du méthane formé.

On trouve une quantité assez importante de propane et surtout d'éthane, dont l'accroissement en fonction du temps est assez sensible.

On peut penser que l'éthane provenant de la dissociation du butane,

$$CH_3 — CH_2 — CH_2 — CH_3 \rightarrow CH_3 — CH_3 + CH_2 = CH_2,$$

n'est pas détruit par une prolongation du chauffage à 300 °C.

Enfin, on note une diminution des taux du propène et de l'éthylène.

b) *Liquides.* — Le taux des liquides de craquage augmente sensiblement en fonction du temps de contact : de 12 à 32 %. Leur densité croît légèrement, mais leur indice de brome reste sensiblement identique.

La majeure partie des liquides de craquage passe avant 120 °C et les résidus de distillation sont assez faibles (fig. 33 à 35).

c) *Dépôts de carbone.* — Leur quantité est généralement très faible, mais augmente en fonction du temps de contact.

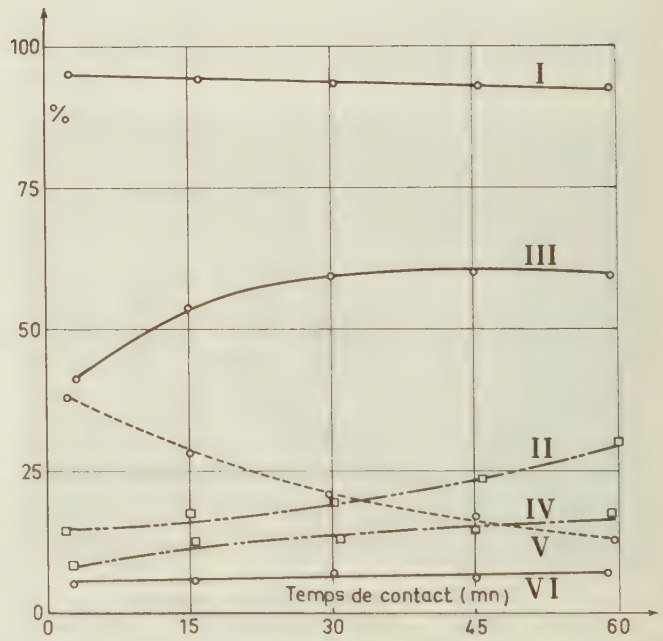


FIG. 33. — Variation des taux de différents composants du craquage en fonction du temps de contact.
I : produit recueilli. II : liquides recueillis. III : méthane. IV : éthane V : *n*-butane. VI : propane.

Deuxième série d'essais, à 400 °C et sous une pression de 1 000 kg/cm². — Voici les dimensions du four de craquage utilisé pour ces quatre essais : longueur, 200 mm; diamètre intérieur, 18 mm; diamètre extérieur : 40 mm.

Nous avons étudié l'influence du temps de contact allant de 2 à 70 minutes (tableau VI).

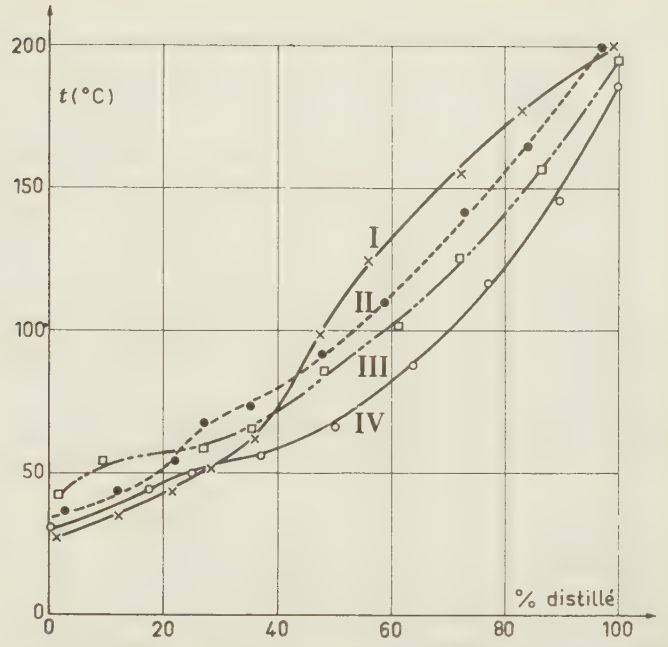


Fig. 34. — Variation du pourcentage de volume de liquides distillé en fonction de la température de distillation.
I : temps de contact : 60 mn.
II : temps de contact : 30 mn.
III : temps de contact : 15 mn.
IV : temps de contact : 2 mn.
$t = 300°$.

Tableau VI

Variation des produits de craquage du n-*butane en fonction du temps de contact*

Numéro de l'essai		19	20	21	22
Temps de contact (mn)		2	30	45	70
Poids de produit soumis au craquage (g)		107	105	103	101
Température maximale de craquage (°C)		400	396	396	394
Pression maximale de craquage (kg/cm²)		1 000	1 020	1 030	1 040
Volume des gaz recueillis (l)		32	41	43,5	45
Quantité totale des produits recueillis (g)		98,5	96,0	93,0	91,0
Pourcentage en poids des produits recueillis		92	91,4	90,3	90,1
Poids des liquides recueillis (g)		13,5	23,5	32,5	35,5
Pourcentage en poids des liquides recueillis		12,5	22,1	31	35
Poids des résidus recueillis (g)		1,2	3,4	3,6	4,8
Pourcentage en poids des résidus recueillis		1,12	3,23	3,49	4,75
Poids de coke recueilli (g)		1	1,65	2,6	3,4
Pourcentage en poids de coke recueilli		0,93	1,54	2,52	3,36
Densité des liquides recueillis (à 20 °C)		0,7	0,71	0,71	0,715
Indice de brome		32	45	49	55
Analyse des gaz (en %)	Méthane	48,53	56,50	58,50	60,35
	Ethylène	1,50	1,20	0,80	0,60
	Ethane	14,37	16,54	17,80	18,80
	Propène	1,35	1,10	0,90	0,70
	Propane	5,52	6,13	6,75	7,10
	Isobutane	1,10	0,83	0,70	0,45
	Butène	1,33	1,15	0,80	trace
	n-butane	25,0	15,35	12,75	11,10
	Hydrogène	1,30	1,20	1,00	0,90

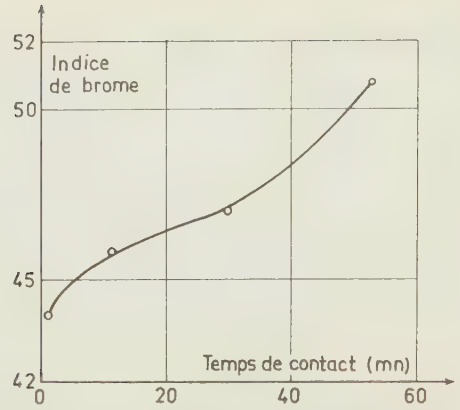


Fig. 35. — Variation de l'indice de brome des liquides recueillis en fonction du temps de contact. $t = 300°$.

a) *Gaz.* — En comparant les résultats de cette série d'essais aux précédents, on constate que : les gaz de craquage sont encore plus riches en éthane, l'accroissement relatif de la proportion de ce gaz étant plus lent, mais plus régulier dans des gaz de craquage; le taux du butane entré en réaction est plus important; on trouve de faibles quantités de butènes; le taux de l'hydrogène est un peu plus élevé.

Enfin, les taux des oléfines gazeuses sont toujours assez faibles, et diminuent encore en fonction du temps de contact.

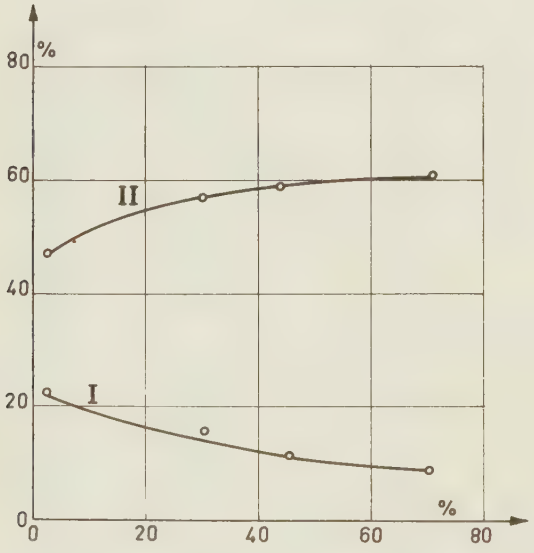


Fig. 36. — Variation des taux de méthane et de *n*-butane en fonction du temps de contact.
I : *n*-butane. II : méthane.
$t = 400$ °C.

b) *Liquides.* — Les quantités de liquides recueillies sont plus élevées au cours de ces essais et subissent un accroissement important et régulier en fonction du temps de contact (fig. 37). La densité reste

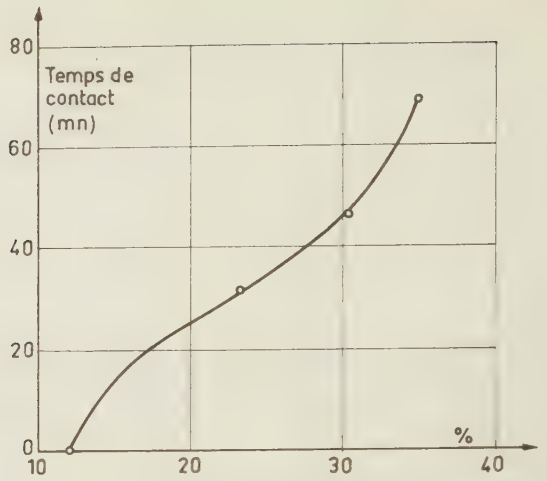


Fig. 37. — Variation du taux des liquides recueillis en fonction du temps de contact.
$t = 400$ °C.

pratiquement invariable. On note également une élévation de l'indice de brome, en fonction du temps de contact (fig. 38).

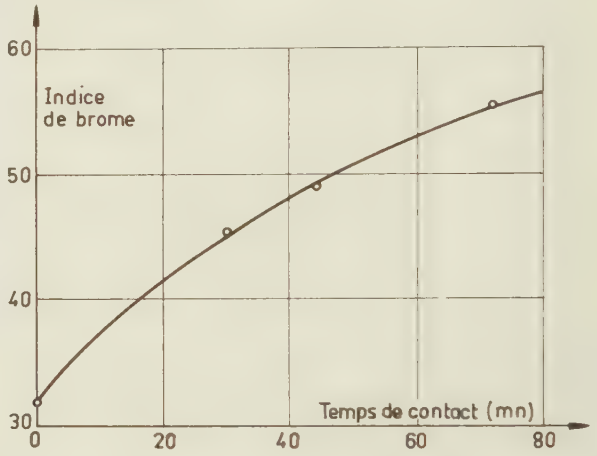


Fig. 38. — Variation de l'indice de brome des liquides recueillis en fonction du temps de contact.
$t = 400$ °C.

Les courbes de distillation sont indiquées sur la figure 39. Les dépôts de carbone sont un peu plus abondants qu'à 300 °C.

Troisième série d'essais, à 270 °C et sous une pression de 1 000 kg/cm². — Pour les six essais effectués, les temps de contact sont de 2 à 120 minutes.

Le maintien de la haute pression pendant longtemps est très difficile, surtout pour des températures de craquage élevées et nous avons travaillé ici à une température plus basse.

Le four employé pour ces essais a été à peu près identique à celui des deux séries d'essais précédentes, mais sa longueur était de 210 au lieu de 200 mm.

Une comparaison des résultats obtenus (tableau VII) avec ceux des essais effectués à 300 et 400 °C, toujours sous 1 000 kg/cm², met en évidence un fait

TABLEAU VII

Variation de produit craqué en fonction du temps de contact

NUMÉRO DE L'ESSAI		23	24	25	26	27	28
Temps de contact (mn)		2	15	30	60	90	120
Poids de produit soumis au craquage (g)		88	87	85	85	86	83
Température maximale de craquage (°C)		270	270	270	270	270	270
Pression maximale de craquage (kg/cm²)		1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000
Quantité totale des produits recueillis (g)		86	84	83	83	84	79
Pourcentage en poids des produits recueillis		97,7	96,1	97,6	97,6	97,6	95,2
Volume des gaz recueillis (l, à 15 °C)		23	25	25	26	26	28
Poids des liquides recueillis (g)		7	9	12	16	20	22
Pourcentage en poids des liquides recueillis		9,02	10,3	14,1	18,8	23,25	26,5
Densité des liquides recueillis (à 20 °C)		0,695	0,7	0,7	0,71	0,715	0,725
Indice de brome des liquides recueillis		38	40	42	42	44	47
Poids des résidus recueillis (g)		—	—	—	—	1,0	1,5
Poids de coke recueilli (g)		—	—	—	—	—	0,5
ANALYSE DES GAZ (en %)	Méthane	8,60	11,30	17,60	20,55	38,60	40,80
	Ethylène	0,70	0,90	1,00	0,90	0,80	0,70
	Ethane	3,25	3,81	8,30	8,77	13,40	15,10
	Propène	0,90	0,60	0,71	0,64	0,80	0,80
	Propane	1,47	1,77	3,00	3,24	3,70	5,80
	Isobutane	trace	trace	trace	0,20	0,20	0,25
	Butène	trace	trace	trace	trace	0,10	0,15
	n-butane	84,4	80,82	68,09	64,30	41,50	35,50
	Hydrogène	0,70	0,80	1,30	1,20	0,90	0,90

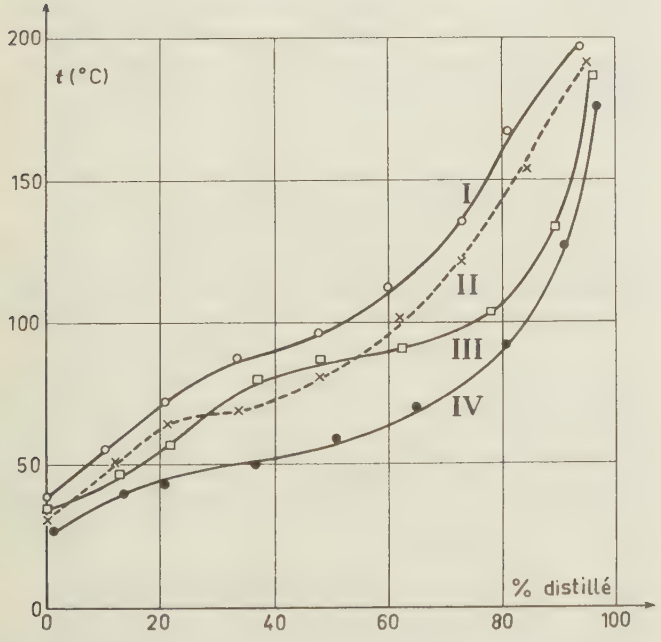


FIG. 39. — Variation du pourcentage de volume distillé en fonction de la température de distillation.
I : temps de contact : 70 mn.
II : temps de contact : 45 mn.
III : temps de contact : 30 mn.
IV : temps de contact : 2 mn.
$t = 400$ °C.

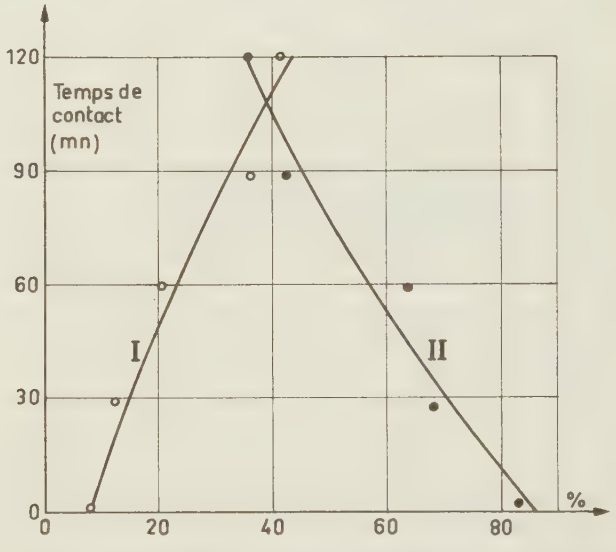


FIG. 40. — Variation des taux de méthane et de *n*-butane en fonction du temps de contact.
(P = 1 000 kg/cm²; $t = 270$ °C).
I : méthane. II : *n*-butane.

important : par une prolongation du temps de réaction dans un craquage effectué à une température relativement basse (270°), on peut obtenir des produits de réaction respectivement identiques à ceux provenant des opérations de craquage effectuées à

une température plus élevée (300 et 400°), mais avec un temps de contact plus court. La seule différence est que, dans un craquage à basse température, la destruction de la molécule organique allant jusqu'à la formation des dépôts de carbone est bien moindre.

En examinant les résultats du tableau VII, on remarque :

1°) un accroissement régulier du taux de méthane des gaz de craquage en fonction du temps de contact (fig. 40) ;

2°) une augmentation également sensible pour le propane, et surtout pour l'éthane (fig. 41) ;

3°) un accroissement du taux du butane entré en réaction ;

4°) les taux de l'éthylène, du propène et de l'hydrogène restent faibles et pratiquement invariables.

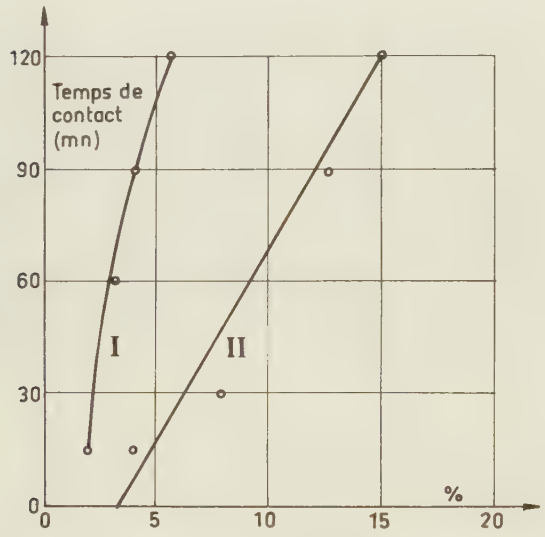


Fig. 41. — Variation des taux de propane et d'éthane en fonction du temps de contact.
(P = 1 000 kg/cm² ; t = 270 °C).
I : propane. II : éthane.

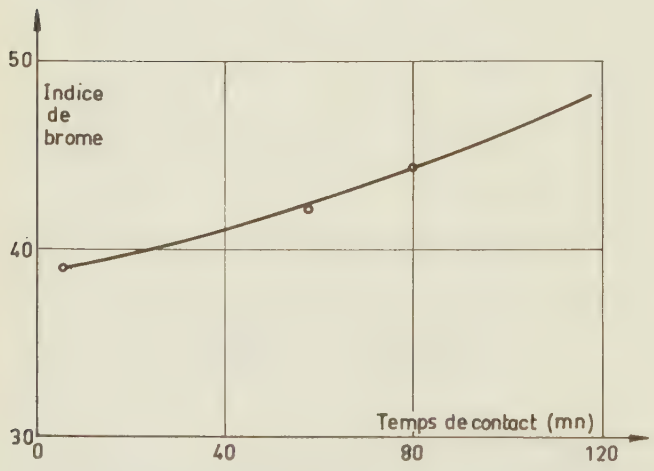


Fig. 42. — Variation de l'indice de brome des liquides recueillis en fonction du temps de contact.
(P = 1 000 kg/cm² ; t = 270 °C).

Le taux des liquides résultants croît également en fonction du temps de contact ; mais la densité et l'indice de brome des liquides résultants restent pratiquement invariables (fig. 42, 43 et 44).

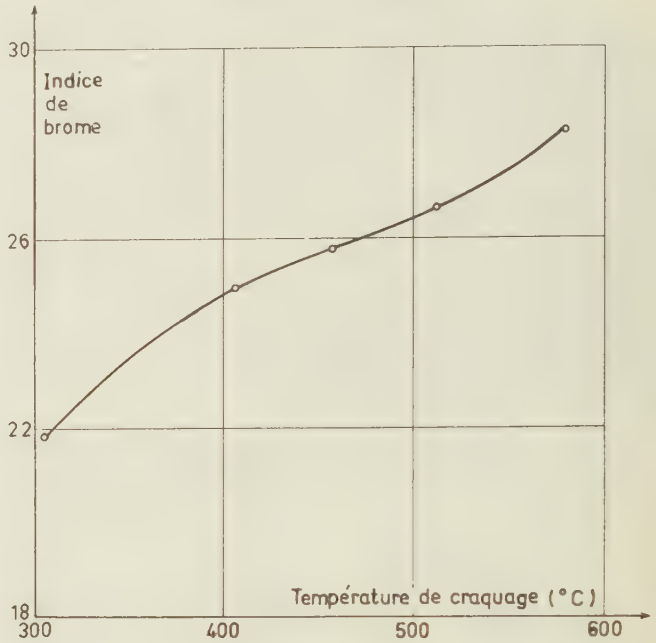


Fig. 43. — Variation de l'indice de brome des liquides recueillis en fonction de la température
(P = 1 000 kg/cm² ; temps de contact : 30 mn).

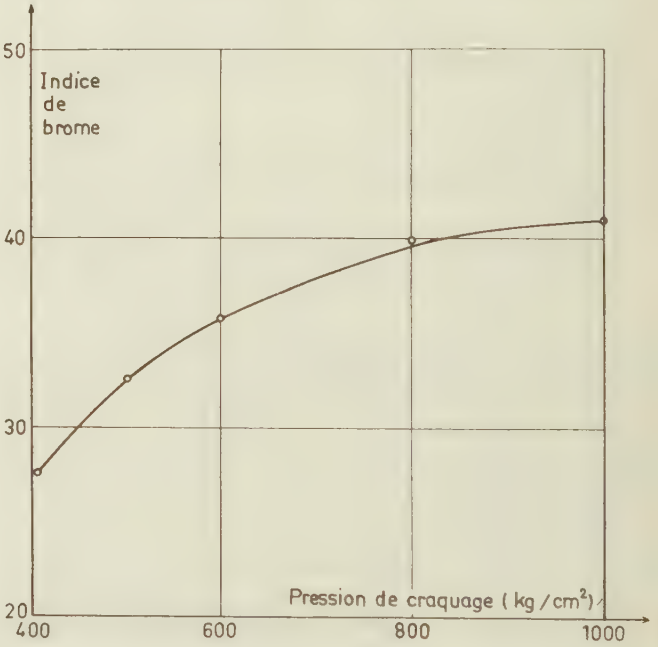


Fig. 44. — Variation de l'indice de brome des liquides recueillis en fonction de la pression
(t = 300 °C ; temps de contact : 30 mn).

La distillation de ces liquides (fig. 45) montre que plus de 80 % de ces liquides passent avant 100 °C.

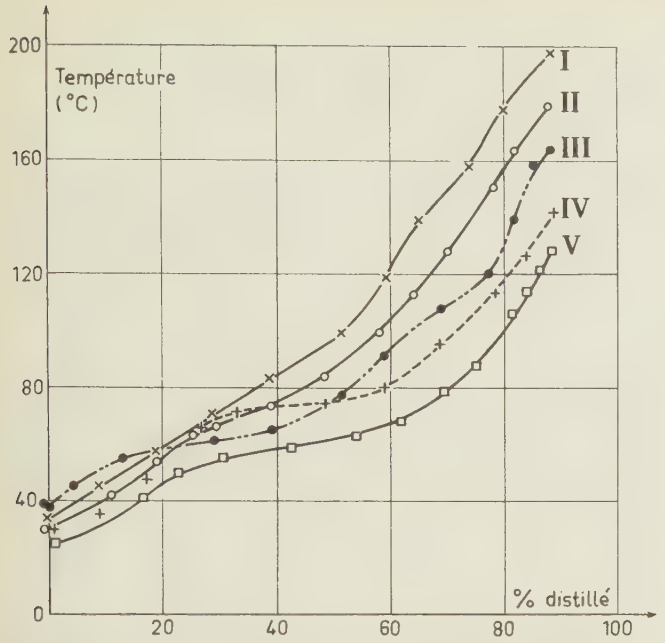


Fig. 45. — Variation du taux des volumes des liquides distillés en fonction de la température de distillation.
I : temps de contact : 120 mn.
II : temps de contact : 90 mn.
III : temps de contact : 60 mn.
IV : temps de contact : 30 mn.
V : temps de contact : 5 mn.
$t = 270°$.

Les résidus de distillation sont pratiquement nuls.

Les dépôts de carbone sont nuls pour des essais de craquage dont la durée de chauffage a été inférieure ou égale à 90 minutes, à 270 °C.

Pour l'essai avec une durée de chauffage de 2 heures, on a observé une petite quantité de dépôt (0,5 g, essai n° 28).

3. — *Craquage sous pression d'un mélange de propane et de propène*

Avant d'exposer nos conclusions générales sur le craquage sous pression du butane normal, nous allons présenter les résultats du craquage sous pression d'un mélange de propane et de propène.

Nous aurions voulu répéter nos essais de craquage du butane normal avec un hydrocarbure non saturé ayant la même longueur de chaîne hydrocarbonée, par exemple du butène-1. Malheureusement, il eut fallu attendre très longtemps pour recevoir la quantité nécessaire de cet hydrocarbure suffisamment pur [1].

C'est pourquoi, pour étudier l'influence exercée par une double liaison sur le craquage *sous pression et sans catalyseur*, nous avons employé du « propane » du commerce qui est un mélange de 45,8 % de propène et de 54,2 % de propane.

(1) Vendu par la Phillips Petroleum Company, aux Etats-Unis, avec un délai de livraison de l'ordre de six mois.

L'analyse chromatographique a d'autre part révélé que le taux des impuretés de ce gaz était inférieur à 1,0 %.

Les fours de craquage que nous avons employés pour cette étude ont eu les dimensions suivantes : longueur, 200 mm; diamètre intérieur, 20 mm; diamètre extérieur, 40 mm.

La pression maximum de craquage a été de 1 000 kg/cm^2 et le temps de contact a été maintenu à 30 minutes pour tous les essais.

La température de craquage a varié de 262 à 510 °C.

Sur le tableau VIII nous avons rassemblé les résultats de ces essais.

a) *Gaz.* — Comme dans le craquage du butane normal, on observe un accroissement régulier et important du taux de méthane en fonction de la température.

Après le méthane, c'est l'éthane qui devient le plus abondant si l'on élève la température, tandis que le taux de propène diminue, lentement d'abord et rapidement ensuite (fig. 46).

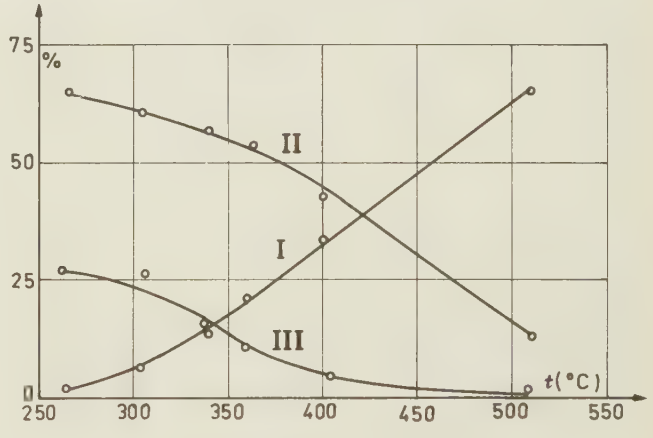


Fig. 46. — Variation des taux de méthane, de propane et de propène en fonction de la température de craquage.
I : méthane. II : propane. III : propène.

Le taux du propène entré en réaction est beaucoup plus important que celui du propane, notamment pour des essais à des températures relativement basses (260 et 300 °C). Toutefois, l'accroissement du taux de propane dans ces deux essais par rapport au taux initial dans le mélange soumis au craquage, provient non pas de la formation de ce gaz au cours du craquage, mais de la diminution du taux de propène du mélange.

Le taux de l'éthylène et des butènes est très faible au cours de tous les essais.

Le taux de l'hydrogène, très faible, croît en fonction de la température.

Tableau VIII

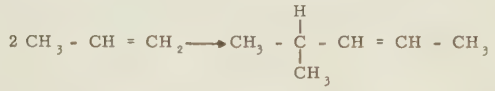
Variation, en fonction de la température, de la composition des produits de craquage d'un mélange de 54,2 % de propane et de 45,8 % de proprène

Numéro de l'essai		29	30	31	32	33	34
Température maximale de craquage (°C)		262	300	335	354	388	510
Pression maximale de craquage (kg/cm²)		1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000
Poids de produit soumis au craquage (g)		108	104	100	95	90	80
Quantité totale des produits recueillis (g)		95,7	93,8	89,6	86,2	82,0	73,0
Volume des gaz recueillis (l)		32	32	31	32	34	35
Poids des liquides recueillis (g)		12,5	15,5	21,0	22,0	25,0	28,0
Pourcentage en poids des liquides recueillis		11,57	15,0	21,0	23,15	27,77	35,0
Densité des liquides recueillis (à 20 °C)		0,735	0,740	0,740	0,745	0,755	0,780
Indice de brome des liquides recueillis		67	66	64	62	66	64
Poids des résidus recueillis (g)		1,2	1,8	2,2	2,8	3,8	8,5
Pourcentage en poids des résidus recueillis		1,10	1,73	2,20	2,94	4,22	10,65
Poids du dépôt de carbone (g)		0,5	1,0	1,4	1,9	2,2	4,5
Pourcentage en poids de coke recueilli		0,45	0,96	1,4	2,0	2,44	5,65
Analyse des gaz (en %)	Méthane	3,65	6,75	15,20	20,20	37,80	65,00
	Ethane	2,99	3,45	6,40	6,37	9,20	10,35
	Ethylène	0,20	0,05	trace	trace	trace	—
	Propane	64,06	60,15	59,50	56,14	41,20	15,67
	Propène	27,05	26,80	15,10	13,00	6,36	2,56
	n-butane	0,15	0,38	0,84	0,92	1,20	1,35
	Butène	0,10	0,32	0,40	0,42	0,54	0,67
	Isobutane	0,30	0,45	0,56	0,85	1,10	1,40
	Hydrogène	1,60	1,65	2,00	2,10	2,60	3,10

b) *Liquides.* — Le taux des liquides de craquage croît en fonction de la température, sans atteindre des valeurs élevées.

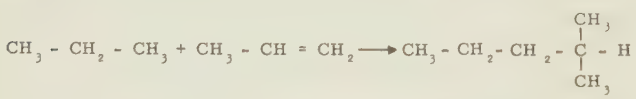
Effectivement, jusqu'à 300 °C, malgré une pression très élevée (1 000 kg), plus de la moitié du propène du mélange reste intacte (essais n° 29 et 30).

Par conséquent, il ne subit même pas une dimérisation importante :



réaction effectuée en présence de catalyseurs (acide sulfurique ou phosphorique) sous la pression atmosphérique.

Il y a encore moins de raison de penser à une réaction d'alkylation avec le propane :



Par conséquent, en l'absence de catalyseur, le propène est presque aussi stable que le propane ou le butane sous la haute pression.

La densité des liquides produits augmente en fonction de l'élévation de la température. Les résidus de distillation de ces liquides deviennent plus abondants. La courbe de la figure 47 est relative aux liquides de craquage fournis par ces essais. Les indices de brome de ces liquides sont pratiquement invariables. Enfin les dépôts de carbone augmentent en fonction de la température.

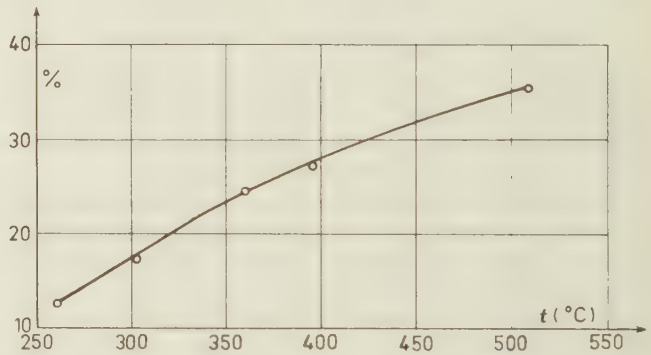


Fig. 47. — Variation du taux des produits recueillis en fonction de la température.

CONCLUSIONS

Pour conclure cette étude, nous envisagerons successivement l'influence exercée par les trois paramètres : — température, pression et temps de contact — sur la nature des produits gazeux et liquides obtenus.

1. — *Influence de la température*

Comme dans le craquage sans pression, c'est la température qui est, de beaucoup, le facteur déterminant essentiel, vis-à-vis de la pyrolyse sous pression, sans catalyseur, du *n*-butane et du mélange propane-propène. En fonction de l'élévation de la température, nous avons constaté :

1°) un accroissement très sensible du taux de méthane des gaz de craquage, ce taux allant jusqu'à 84,8 % ; cela s'explique, d'une part, par le fait que le méthane, ne possèdant que des liaisons C-H, est l'hydrocarbure qui résiste le mieux à l'action de la chaleur et, d'autre part, par le fait que la probabilité de sa formation à partir du butane et du propane est la plus grande ;

2°) l'accroissement du taux de l'éthane est moins sensible que pour le méthane (maximum : 15,8 %) ;

3°) l'élévation de température favorise également la formation des liquides jusqu'à certaines limites (560°). La densité des liquides croît généralement en fonction de la température, mais les liquides obtenus sont souvent très légers.

2. — *Influence de la pression*

On peut dire que la pression stabilise les hydrocarbures, ou en empêche la dégradation thermique. L'influence de l'accroissement de pression est d'autre part caractérisée par :

1°) un net accroissement du taux des liquides de craquage, sans modification sensible de leurs caractéristiques ;

2°) une décroissance importante du taux de méthane des gaz de craquage (de ce point de vue, l'influence de la pression est tout à fait opposée à celle de la température) ;

3°) une nette diminution des taux de l'hydrogène et des hydrocarbures non saturés des gaz de craquage.

3. — *Influence de la durée du chauffage*

D'une façon générale, on peut constater que la prolongation du chauffage produit sensiblement les mêmes effets que l'élévation de la température de craquage. Ainsi, le craquage du *n*-butane effectué à une température relativement basse (270 °C), mais pendant un temps de contact prolongé (90 minutes) fournit un mélange de produits respectivement identiques à ceux qui proviennent d'un craquage à 400 °C avec un temps de chauffage de 2 minutes. Cependant, le craquage à basse température est moins brutal, les dépôts de carbone produits étant nuls ou très faibles.

Produits de craquage obtenus

Les gaz de craquage sous pression du *n*-butane et du mélange de propane et de propène sont généralement caractérisés par une prédominance du méthane, l'hydrocarbure saturé le plus stable et le plus léger.

Le taux des homologues supérieurs du méthane varie en raison inverse de leur masse moléculaire. Il s'agit, bien entendu, de ceux qui sont produits effectivement au cours des réactions de craquage, et non pas des gaz mis dans la bombe et non entrés en réaction.

Une différence particulière caractéristique, entre le craquage sous pression et le craquage courant, est la présence de très faibles quantités d'hydrocarbures non saturés et d'hydrogène dans les gaz de craquage.

La pression favorise la formation de liquides à partir des gaz soumis au craquage. Mais on n'a pas besoin d'une pression très élevée pour la synthèse des hydrocarbures liquides à partir des hydrocarbures saturés gazeux. Une pression de l'ordre de 400 kg/cm^2, avec une température suffisamment élevée ou un temps de contact assez prolongé, permet d'effectuer une telle synthèse avec des rendements raisonnables.

Bibliographie

[1] Egloff G. — *Tech. appl. Pétrole*, 1950, 1225.
[2] Sherwood P. W. — *Petrole Rafin.*, 1951, **30**, 220.
[3] Patry M. — Cong. Chim. ind., Milan, 19 septembre 1950.
[4] Blouri B. — *J. Rech. C.N.R.S.*, 1954, **5**, 308.
[5] Hugel M. G. et Artichevitch M. P. — *Ann. Comb. liq.*, 1928, **3**, 985.
[6] Keith P. C. et Ward J. I. — *Chem. and Industry*, 1936, 532.
[7] Hepp H. J. et Frey F. E. — *Industr. Engng Chem.*, 1953, **45**, 410.
[8] Grignard V. — Traité de Chimie organique, T. 3, Paris, 1937.
[9] Hurd C. et Goldsby A. R. — *J. amer. chem. Soc.* 1934, **56**, 1812.
[10] Wheeler R. V. et Wood W. L. — *J. chem. Soc., G.B.*, 1930, **133**, 1819.
[11] Haghe E. N. et Wheeler R. V. — *J. chem. Soc., G.B.*, 1929, **132**, 378.
[12] Egloff G. et Moor. — *Met. Chem. Ing.*, 1917, **16**, 47.
[13] De Rudder et Biedermann. — *C. R. Acad. Sci.*, 1930, **190**, 1194.
[14] Stoch H. H. — *J. amer. chem. Soc.*, 1932, **54**, 418.
[15] De Rudder et Biedermann. — *Bull. Soc. chim.*, 1930, **47**, 704.

[16] Rice F. O. et Teller E. — *J. chem. Phys.*, 1938, **6**, 489; 1939, **7**, 199.
[17] Kossiakoff A. et Rice F. O. — *J. amer. chem. Soc.*, 1943, **65**, 590.
[18] Witmore F. C. — *J. amer. chem. Soc.*, 1932, **54**, 274.
[19] Witmore F. C. — *Industr. Engng Chem.*, 1934, **26**, 94.
[20] Witmore F. C. — *Chem. Engng News*, 1948, **26**, 668.
[21] Thomson J. J. — *Chem. Engng News*, 1911, **103**, 265.
[22] Gault H. et Hessel F. A. — *Ann. Chim. Phys.*, 1924, **2**, 209.
[23] Pearce J. N. et Newson J. W. — *Indust. Engng Chem.*, 1938, 588.
[24] Robin J. — Thèse, Paris, 1958. *J. Rech. C.N.R.S.*, 1959, **10**, 89.
[25] Gault H., Vodar B., Honarbakhsh H. et Blouri B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1962, **254**, 693.

DEUXIÈME THÈSE

---

propositions données par la Faculté :

« Progrès récents en chimie minérale dans le domaine des très hautes pressions (pressions supérieures à 10.000 kg/cm^2) — Quelques applications. Synthèse du diamant. »

Vu et approuvé :
Paris, le 4 juin 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY.

Vu et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE.

IMP. LOUIS-JEAN – GAP

Dépôt légal no 117 – 1963